

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS NANO ESTRUCTURADOS
DE TiN/CrN EN ALEACIONES BASE Co-Cr**

POR:

SERGIO GALLEGOS CANTÚ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

DICIEMBRE 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS NANO ESTRUCTURADOS DE
TiN/CrN EN ALEACIONES BASE Co-Cr**

POR:

SERGIO GALLEGOS CANTÚ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

DICIEMBRE 2015

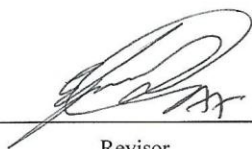
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Caracterización y evaluación de las propiedades tribológicas de recubrimientos nano estructurados de TiN/CrN en aleaciones base Co-Cr”** realizada por el alumno Sergio Gallegos Cantú con número de matrícula 1246852 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Director de Tesis
Dr. Marco Antonio L. Hernández Rodríguez



Revisor
Dr. Edgar Omar García Sánchez

Revisor Externo
Dr. Rodrigo Cué Sampedro Soberanis

Vo.Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Postgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Diciembre de 2015

DEDICATORIA

A Dios por permitirme seguir creando resultados en mi vida

A mis Padres Armando y Valentina:

Por siempre amarme, apoyarme y confiar en mis proyectos de vida

LOS AMO...

A mis Hermanos Armando y Hugo:

Por apoyarme incondicionalmente en cada etapa y evento de mi vida

Son mis dos grandes motores

LOS AMO...

A mi esposa Perla Valdéz:

Por amarme incondicionalmente como lo haces, eres la mujer que soñé,

TE AMO...

AGRADECIMIENTOS

En oración: “Gracias Señor por mostrarme tu poder todos los días de mi vida, te agradezco porque sin ti esto no hubiese sido posible, eres grande y majestuoso Señor, bendigo este trabajo y sus futuras derivaciones, en el nombre de Jesús, Amén” ¡Gloria a Dios!

A mis Padres y mi Familia que han estado en cada momento, en cada tropiezo y en cada triunfo de mi vida, gracias por estar conmigo, los amo con todo mi corazón.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante el proyecto realizado.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM).

Al Dr. Marco Antonio L. Hernández Rodríguez por compartirme su sabiduría, brindarme su apoyo, por confiar en mí y guiarme durante la elaboración del proyecto.

Al Dr. Edgar Omar García Sánchez por sus valiosos comentarios y observaciones durante la revisión del proyecto.

Al Dr. Rodrigo Cué Sampedro Soberanis por su grandiosa colaboración en la experimentación y revisión de este trabajo.

Al Ing. Jorge Garduño Guerrero – López por estar conmigo en los triunfos y caídas abismales durante la realización de este gran proyecto, sólo resta decir ¡está hecho!

Al Dr. Saverio Affatto y al Instituto Ortopédico Rizzoli por abrirme sus puertas y permitirme colaborar en sus proyectos además de darme grandes aprendizajes de vida durante mi estancia en Bologna Italia. Quiero agradecer a Chiara Fersini, Antonella Branciaroli y Giacomo Lionello por su gran amistad y apoyo brindado.

A las personas importantes en mi vida, Perla Valdéz Gaytán, Sergio Barrera Guerra, al equipo “*Sinapsis*”, a “*Roca Paladio*”, a mi gran amigo y colega José Luis Tijerina González.

A mis amigos(as) y compañeros(as) del programa de maestría: Itzel Castillo Müller, Claudia Ramón Reyna, Verónica Camarillo Castro, Oscar Aguilar Dorbecker, Javier Ramírez Ramírez, Karla Alejandra Leyva González, Erika Márquez Dimas, Enedely Silerio Benavides y demás compañeros del postgrado, también sin olvidar a los doctores con los que tuve la fortuna de aprender de ellos en sus clases, asesorías y charlas de pasillo.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO I.....	2
INTRODUCCIÓN	2
1.1 Objetivo.....	3
1.2 Hipótesis.....	3
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	4
2.1 Aleaciones base cobalto	4
2.2 Propiedades físicas	6
2.3 Composición química.....	6
2.4 Propiedades mecánicas.....	7
2.5 Tribología.....	8
2.5.1 Lubricación	11
2.5.2 Desgaste en aleaciones de cobalto	11
2.5.2.1 Desgaste abrasivo.....	12
2.5.2.2 Desgaste por erosión	13
2.5.2.3 Desgaste adhesivo	13
2.5.2.4 Desgaste por fatiga.....	14
2.5.2.5 Desgaste por corrosión.....	14
2.6 Efecto de los carburos en la resistencia al desgaste	15
2.7 Mejoramiento de las propiedades tribológicas.....	17
2.8 Técnica de deposición reactiva en pulverización catódica en alto vacío	17
2.8.1 Pulverización reactiva	19
2.9 Recubrimientos duros	21
2.9.1 Nano recubrimientos	22
2.10 Aplicaciones biomédicas.....	27
CAPÍTULO III EXPERIMENTACIÓN	32
3.1 Plan experimental.....	32
3.2 Fabricación de moldes para vaciado de precisión.....	33
3.3 Colada por precisión	34
3.4 Preparación de muestras.....	35
3.5 Ensayos tribológicos	37

3.6 Caracterización por microscopía.....	39
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 Composición química.....	40
4.2 Caracterización microestructural	41
4.3 Caracterización de recubrimientos	46
4.3.1 Pruebas de desgaste (<i>ball on disc</i>)	47
4.3.2 Caracterización por microscopía de las pruebas de desgaste (<i>ball on disc</i>) ...	53
4.3.3 Prueba de adherencia (<i>scratch test</i>).....	61
CAPÍTULO V	71
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	71
5.1. Conclusiones	71
5.2 Recomendaciones.....	73
BIBLIOGRAFÍA	74
ÍNDICE DE FIGURAS.....	76
ÍNDICE DE TABLAS	79
ANEXO A.....	80
ANEXO B	82

RESUMEN

Actualmente los biomateriales han evolucionado a gran escala para satisfacer necesidades mecánicas, físicas, químicas y de biocompatibilidad en prótesis, placas, tornillos y demás dispositivos utilizados en esta rama. Una de las necesidades más importantes es el desarrollo de recubrimientos duros, esto con la finalidad de aumentar o prolongar la vida útil de conjuntos o pares de elementos que reemplazarán alguna función específica del cuerpo humano, y que además estarán bajo una fuerza de fricción constante debido a su aplicación.

Por lo anterior en el presente proyecto de tesis se trabajó con dos aleaciones base cobalto (ASTM F75), a la cual a una de ellas se le agregó 1 % en peso de carburo de boro (B_4C), lo anterior se pudo lograr debido a la fusión de las aleaciones en un horno inductor donde se realizó el balance cargas. Todas las muestras fueron recubiertas con una base de nitruro de titanio (TiN) de 2 micras de espesor para posteriormente generar multicapas de TiN/CrN de 100 y 20 nm por espesor de capa hasta completar 1 micrómetro de espesor total de las multicapas. Los recubrimientos y las aleaciones se caracterización en el microscopio electrónico de barrido donde se realizó un análisis de composición química. También se realizaron pruebas de desgaste (*ball on disc*) y de adherencia en las muestras recubiertas y posteriormente se realizó la caracterización de las mismas en el microscopio óptico y de electrónico de barrido.

En los resultados obtenidos destaca el refinamiento y homogenización de la microestructura por la adición de B_4C en la aleación; gracias a este refinamiento se observó una gran mejoraría en la adherencia de los recubrimientos específicamente con el espesor de 20 nm, esto es la contribución del presente proyecto hacia la investigación de los recubrimientos y de los biomateriales. En las pruebas de desgaste se observó que la aleación de ASTM F75 con recubrimiento de 100 nm por capa tuvo el mejor resultado de coeficiente de fricción (μ_k) con valores en el rango de 0.10 - 0.18.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales usados para la fabricación de dispositivos que pueden interactuar con sistemas biológicos sin presentar alteración alguna dentro del cuerpo humano. La biocompatibilidad es uno de los principales requerimientos de estos materiales, esto implica la habilidad de no reaccionar ni producir inflamación además de cumplir satisfactoriamente con su función [1].

Dentro de la gama de los biomateriales se encuentran las aleaciones base cobalto, las cuales son ampliamente utilizadas en implantes ortopédicos tales como lo son las prótesis de rodilla y cadera. En la selección de un material para aplicaciones biomédicas se deben tomar en cuenta tres factores importantes, los cuales son: propiedades mecánicas (modulo de Young, resistencia a la fatiga, resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción), composición química (resistencia a la corrosión) y biocompatibilidad del metal con el tejido óseo [2].

Las aleaciones de Co-Cr son ampliamente usadas en el componente femoral de este tipo de prótesis debido a sus propiedades tribológicas (fricción y desgaste). En la actualidad existen diferentes métodos para incrementar la resistencia al desgaste de estas aleaciones, uno de ellos es el reforzamiento de la matriz por medio de partículas duras como lo son algunos compuestos cerámicos (Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , B_4C) [2], por otro lado los recubrimientos de películas delgadas y sus multicapas (TiN, CrN, ZrN, TiAlN, etc.) han sido ampliamente usados en la protección de este tipo de materiales, mostrando excelentes resultados en dureza, resistencia a la corrosión, bajo desgaste mecánico, buena adhesión al sustrato, así como biocompatibilidad, produciendo un alargamiento en la vida útil de las prótesis [2,3,4,5].

Por lo anterior, en el presente trabajo se realiza el estudio de las propiedades tribológicas (fricción y desgaste) de dos aleaciones de Co-Cr, la primera de ellas conocida como ASTM F75 (Co-Cr), típicamente usada en el reemplazo o sustitución de componentes móviles del cuerpo humano, y la segunda aleación de Co-Cr con adición de carburo de boro del 1 % en peso; buscando así la modificación microestructural de la aleación y la precipitación de carburos que mejoran las propiedades de esta aleación. Cabe mencionar que estas aleaciones se sometieron a diferentes condiciones de recubrimientos con el propósito de mejorar sus propiedades tribológicas.

Este trabajo está limitado a evaluar los recubrimientos a nivel de probetas e interpretar sus resultados.

1.1 Objetivo

El objetivo general de este trabajo es la realización de un estudio para determinar las propiedades tribológicas de dos aleaciones de Co-Cr modificando la superficie del material con recubrimientos de TiN como base (2 μm), además, se depositarán capas alternadas de TiN/CrN con espesores de 20 y 100 nm hasta formar un espesor total del orden de micrómetros.

1.2 Hipótesis

Al modificar la superficie de la aleación de Co-Cr con recubrimientos de TiN/CrN con espesor de capa del orden de los nanómetros se incrementarán considerablemente las propiedades tribológicas de la aleación.

Las nanocapas de TiN/CrN tendrán una fuerte influencia en el comportamiento mecánico superficial del material, que a su vez impactará directamente en el coeficiente de fricción.

Al añadir carburo de boro en cantidades aproximadas al 1 % a esta aleación, se mejorará el desgaste y la adhesión del recubrimiento al sustrato y en interfases.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 Aleaciones base cobalto

Las aleaciones de cobalto pueden ser clasificadas de la siguiente manera [6]:

- Aleaciones con alto carbono diseñadas para servicio en desgaste.
- Aleaciones con bajo carbono diseñadas para servicio a alta temperatura.
- Aleaciones con bajo carbono diseñadas para contrarrestar la corrosión y el desgaste.

En la Tabla 2.1 se muestran las composiciones típicas de las aleaciones base cobalto en cuatro distintas áreas de aplicación. Muchas de las propiedades son derivadas de la naturaleza cristalográfica del cobalto (en particular su respuesta a un estímulo de esfuerzo); el endurecimiento por solución sólida en estas aleaciones se genera por la adición de elementos como lo son el cromo (Cr), tungsteno (W) y molibdeno (Mo), además de que éstos promueven la formación de carburos incrementando la resistencia de la aleación. El principal uso de las aleaciones suaves de cobalto es a altas temperaturas, (turbinas de gas, turbo cargadores etc.), mientras que las aleaciones más resistentes se usan generalmente en aplicaciones de desgaste [6].

Históricamente, muchas de las aleaciones ternarias de cobalto como el Co-Cr-W y Co-Cr fueron investigadas por Elwood Haynes durante el siglo pasado. Él descubrió la alta resistencia y la naturaleza anticorrosiva del sistema binario Co-Cr, posteriormente identificó la poderosísima influencia en la resistencia mecánica al añadir los elementos tungsteno y molibdeno al sistema binario antes mencionado. Al descubrir estas aleaciones Haynes las nombro “*Stellite*” del latín “*Stella*” por ser semejantes al brillo de

una estrella. Habiendo descubierto su resistencia a altas temperaturas Haynes promovió el uso de las aleaciones “*Stellite*” en herramientas de corte.

A finales de la década de los 30’s e inicios de los 40’s las aleaciones Co-Cr con bajos contenidos de carbono fueron desarrolladas para satisfacer ciertas necesidades en aplicaciones dentales, gracias a la biocompatibilidad del material recibiría el nombre de “*vitallium*”, que hoy en día sigue siendo un término de referencia por médicos y odontólogos [6]. La aleación ASTM F75 (Co-Cr) ha sido ampliamente usada para la fabricación de implantes médicos como cadera, rodilla y tobillo ya que ha demostrado un balance entre resistencia a la tensión, fatiga, desgaste y corrosión. Típicamente esta aleación tiene un contenido de 28 % de Cr, 6 % de Mo (% en peso) y el balance de Co [7].

Tabla 2.1. Composición de varias aleaciones de cobalto [6].

Composición nominal, % en peso											
Nombre comercial	N° UNS	Co	Cr	W	Mo	C	Fe	Ni	Si	Mn	Otros
Aleaciones resistentes al desgaste (soldadura, vaciadas y metalurgia de polvos)											
Stellite 1	R30001	Bal.	30	13	0.5	2.5	3	1.5	1.3	0.5	--
Stellite 3 MP	R30103	Bal.	30.5	12.5	--	2.4	5 *	3.5 *	2 *	2 *	1 B *
Aleaciones forjables resistentes al desgaste											
Stellite 6B	R30016	Bal.	30	4	1.5 *	1	3 *	2.5	0.7	1.4	--
Stellite 6K	--	Bal.	30	4.5	1.5 *	1.6	3 *	3 *	2 *	2 *	--
Aleaciones forjables resistentes a alta temperatura											
Haynes 25	R30605	Bal.	20	15	--	0.1	3 *	10	0.4 *	1.5	--
Inconel 783	R30783	Bal.	3	--	--	0.03	25.5	28	0.5 *	0.5 *	5.5 Al, 3 Nb, 3.4 Ti *
UMCo-50	--	Bal.	28	--	--	0.02 *	21	--	0.75	0.75	
Aleaciones resistentes a la corrosión											
Ultimet (1233)	R31233	Bal.	26	2	5	0.06	3	9	0.3	0.8	0.08 N
Duratherm 600	R0600	41.5	12	3.9	4	0.05	8.7	Bal.	0.4	0.75	2 Ti, 0.7 Al, 0.05 Be

*Bal: Balance; *: máximo*

2.2 Propiedades físicas

El número atómico del cobalto es el 27 y se encuentra localizado en la tabla periódica entre el hierro y el níquel, tiene una densidad de 8.3 g/cm^3 la cual es similar a la del níquel; su coeficiente de expansión térmica se muestra en la Figura 2.1 y su punto de fusión es de 1493°C [8]. Las aleaciones base cobalto son materiales alotrópicos, por lo tanto se pueden presentar en dos tipos de estructura cristalina, la estructura hexagonal compacta (HC), la cual está presente por debajo de los 417°C y la estructura cubica centrada en las caras (CCC) que se localiza por encima de los 417°C [9].

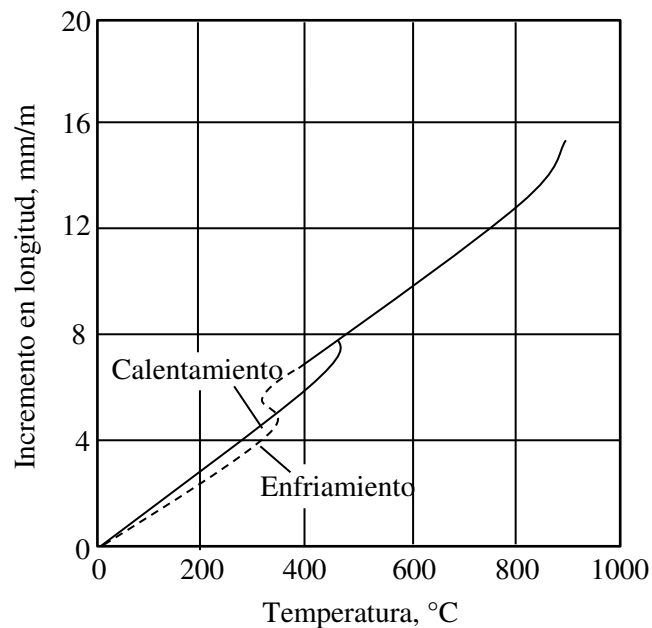


Figura 2.1. Expansión térmica lineal del cobalto [8].

2.3 Composición química

Comúnmente existen dos tipos de aleaciones de Co-Cr para aplicaciones biomédicas las cuales dependen del nivel de carbono añadido. En estas aleaciones aproximadamente el 28 % es de cromo, el cual forma una capa de óxido pasiva (Cr_2O_3) en la superficie del metal, proveyendo buena resistencia a la corrosión y separando al metal del contacto con el aire y de medios acuosos (espesor de capa de 1 – 4 nm). Hablando del elemento

molibdeno típicamente estas aleaciones presentan un contenido en un rango de 5 – 7 %, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación producido por un reforzamiento del tipo solución sólida.

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones de Co-Cr pueden ser llamadas de alto o de bajo carbono, frecuentemente en un rango de 0.15 – 0.25 % y contenidos menores al 0.06 % respectivamente. La adición de carbono entre 0.1 y 0.3 % promueve la formación de carburos que incrementan la resistencia al desgaste. Estos se forman desde la fusión del metal generalmente con un tamaño del orden de micrómetros alojándose en la superficie del metal, por lo cual al poseer mayor dureza respecto a la matriz mejora las propiedades tribológicas de la aleación. Se han realizado experimentos en aleaciones fundidas de bajo contenido de carbono mostrando altas velocidades de desgaste en comparación con una de alto contenido de carbono, además, aleaciones de alto carbono también presenta superior resistencia a la corrosión; por esta razón los fabricantes de prótesis han decidido reemplazar sus aleaciones por otras que presenten alto carbono [9].

En la Tabla 2.2 se muestra la composición requerida para una aleación ASTM F75-07 [10].

Tabla 2.2. Composición química de la aleación ASTM F75 (% en peso) [10].

Requerimiento para una aleación de cobalto ASTM F75, % en peso								
Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P
27 - 30	5 - 7	< 0.5	< 0.75	< 0.35	< 1	< 1	< 0.2	< 0.02
S	N	Al	Ti	B	Co			
< 0.01	< 0.25	< 0.1	< 0.1	< 0.01	Balance			

2.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75 se resumen en la Tabla 2.3 [10].

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75 para implantes quirúrgicos [10].

Requerimiento para una aleación ASTM F75-07				
Dureza, HRC	Esfuerzo último, MPa	Esfuerzo de cedencia, MPa	Elongación, %	Reducción de área, %
25 -35	655	450	> 8 %	> 8 %

2.5 Tribología

Tribología es la ciencia y tecnología que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo, así como los temas y prácticas relacionadas. La tribología se centra en el estudio de tres fenómenos; la fricción entre dos cuerpos en movimiento, el desgaste como efecto natural de este fenómeno y la lubricación como un medio para evitar el desgaste.

La fricción se define como la fuerza de rozamiento o fuerza de fricción entre dos cuerpos en contacto que se oponen al movimiento de una superficie sobre otra, o a la fuerza que se opone al inicio del movimiento [11].

Existen dos tipos de fricción:

- Estática
- Dinámica

La fricción estática es el rozamiento entre dos objetos que no están en movimiento relativo. La Figura 2.2, muestra la fuerza F aplicada sobre un bloque con peso ($W=mg$) permaneciendo éste en reposo. Como la aceleración es cero, la fuerza aplicada es igual y opuesta a la fuerza de rozamiento estático F_e .

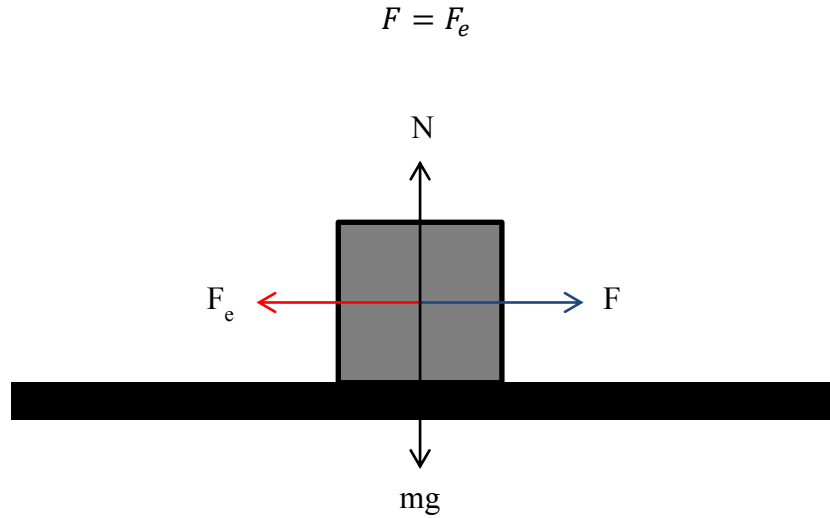


Figura 2.2. Creación de la fuerza de fricción F_e [11].

La máxima fuerza de fricción (Figura 2.3) corresponde al instante en que el bloque está a punto de su deslizamiento, esto es:

$$F_{e \text{ máx}} = \mu_e N$$

Donde la constante de proporcionalidad μ_e se denomina coeficiente de fricción estático.

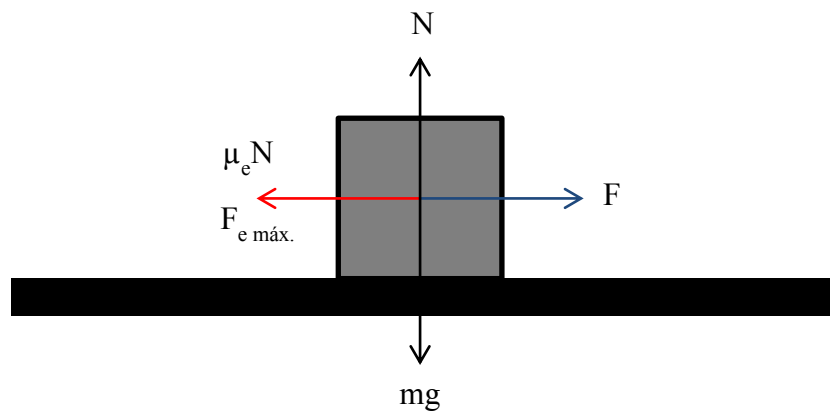


Figura 2.3. Fuerza de fricción máxima $F_{e \text{ máx.}}$ [11].

En la Figura 2.4 se muestra un bloque arrastrado por una fuerza F horizontal. Sobre el bloque actúan el peso mg , la fuerza normal N que es igual al peso y la fuerza de fricción

F_k entre el bloque y el plano sobre el cual se desliza. Si el bloque se desliza con velocidad, entonces la fuerza aplicada F será igual a la fuerza de fricción F_k .

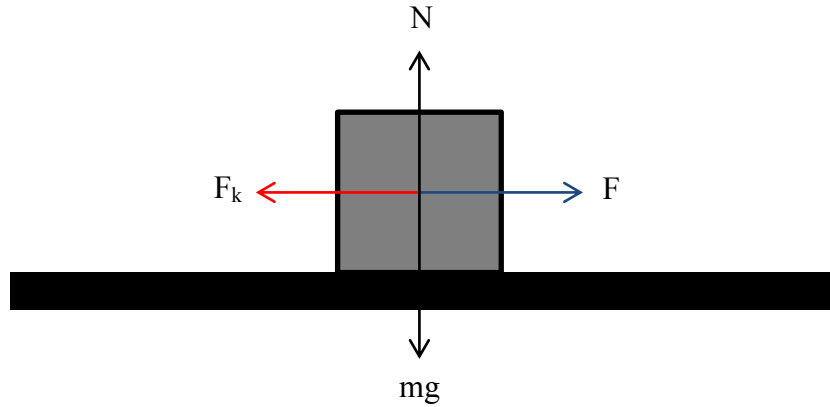


Figura 2.4. Fuerza de fricción cinética F_k [11].

De este modo, la fuerza de fricción dinámica F_k es proporcional a la fuerza normal N .

$$F_k = \mu_k N$$

La constante de proporcionalidad μ_k es un número sin dimensiones que se denomina coeficiente de fricción cinético.

Los coeficientes de fricción estático y dinámico dependen de las condiciones de preparación y de la naturaleza de las dos superficies, además, son casi independientes del área de la superficie de contacto, en la Tabla 2.4 se muestran algunos valores de coeficiente de fricción [11].

Tabla 2.4. Coeficientes de fricción de varios materiales [12].

Materiales en contacto	Coeficiente de fricción estático	Coeficiente de fricción dinámico
Acero/Acero	0.74	0.57
Aluminio/Acero	0.61	0.47

Co-Cr/Co-Cr (solución fisiológica)	--	0.35
PEPMUA/Co-Cr (suero)	--	0.05 - 0.11
Articulación de la cadera (solución fisiológica)	--	0.005 - 0.01
Articulación de la cadera (líquido sinovial)	--	0.002
Articulaciones humanas (varias)	0.01	0.003

Continuación de Tabla 2.4.

2.5.1 Lubricación

El concepto de lubricación implica insertar un material entre dos cuerpos a fin de disminuir la interacción entre ellos. Al interponer el lubricante, la resistencia por fricción y concentraciones locales de esfuerzo disminuyen, debido a que las asperezas en el material de servicio se minimizan. La eficacia de un lubricante depende de la viscosidad del material y en el caso de las articulaciones humanas dependerá de la permeabilidad del cartílago. Un lubricante con baja viscosidad tenderá a ser forzado salir del área de contacto, mientras que en el caso contrario, un material con alta viscosidad producirá una resistencia al deslizamiento de ambas superficies [12].

2.5.2 Desgaste en aleaciones de cobalto

El desgaste puede ser definido como el proceso mediante el cual el material es desprendido de una o ambas superficies que se encuentran en contacto, el cual ocurre cuando una de éstas se encuentra en movimiento relativo una respecto a la otra [8,13]. El desgaste en las aleaciones base cobalto ha sido relativamente el mismo desde que Haynes las desarrolló. La diferencia más importante entre las aleaciones del pasado y las actuales resalta en el control del contenido de carbono y silicio, que en un inicio se consideraban impurezas en estas aleaciones [8].

Los mecanismos de desgaste que comúnmente se presentan en estas aleaciones son los siguientes [8]:

- Desgaste abrasivo.
- Desgaste por erosión.
- Desgaste por deslizamiento.
- Desgaste por fatiga.
- Desgaste por corrosión.

2.5.2.1 Desgaste abrasivo

En el desgaste abrasivo el material es removido o desplazado por partículas duras pertenecientes a una superficie que es deslizada sobre la otra. Existen dos tipos de abrasión; abrasión por desgaste de dos cuerpos y abrasión por desgaste de tres cuerpos (Figura 2.5 inciso a y b respectivamente). El desgaste por abrasión de dos cuerpos ocurre cuando las protuberancias duras de una superficie son deslizadas contra otra. Un ejemplo de esto es el pulido de una muestra mediante el uso de lijas. Por otra parte el desgaste de tres cuerpos se presenta en sistemas donde partículas tienen la libertad de deslizarse o girar entre dos superficies en contacto, el caso de aceites lubricantes contaminados en un sistema de deslizamiento puede ser un claro ejemplo de este tipo de abrasión [8].

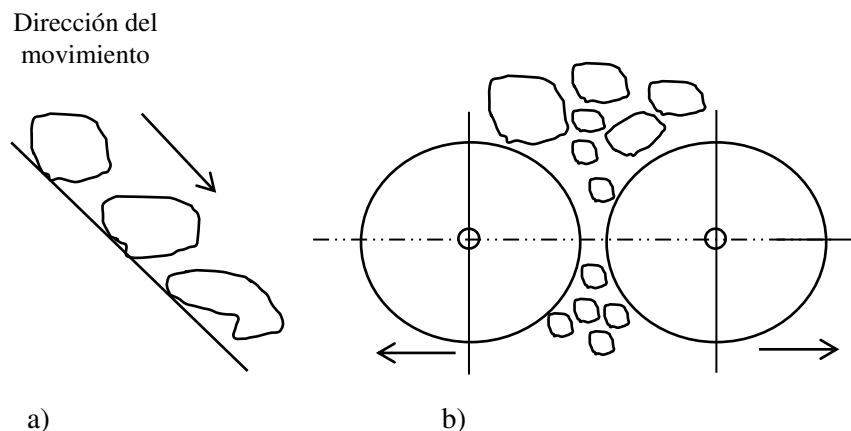


Figura 2.5. a) Desgaste abrasivo del tipo dos cuerpos, b) desgaste abrasivo del tipo tres cuerpos [13].

2.5.2.2 Desgaste por erosión

El desgaste efectuado por el mecanismo de erosión genera la pérdida de material en la superficie, debido al estar un cuerpo expuesto a repetidos impactos de partículas sólidas o líquidas. La erosión por lodos puede ser definida como la pérdida de material que experimenta una superficie debido al flujo de una mezcla de partículas sólidas dentro de un líquido a altas velocidades. Algunas de las formas en que se presenta este tipo de erosión se muestran en la Figura 2.6.

La erosión por impacto de partículas sólidas se define como la pérdida de material que resulta de repetidos impactos de pequeñas partículas sólidas. En algunos casos este fenómeno es útil, como lo es en la limpieza de piezas, en donde se dispara arena a presión para obtener superficies libres de óxidos (*sand blast*) [8].

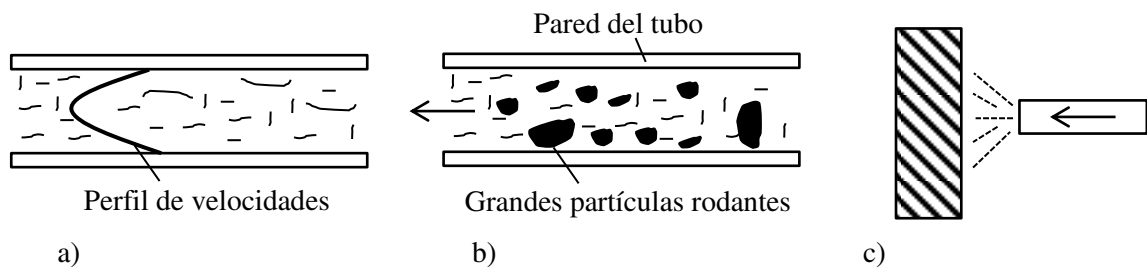


Figura 2.6. a) Erosión a altas velocidades, b) conducción de rocas en tubería, c) impacto de líquidos [8].

2.5.2.3 Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo ocurre entre dos superficies que se encuentran en contacto, las cuales se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Un deslizamiento producirá un desprendimiento de material de la superficie suave, tal y como se observa en la Figura 2.7. Si el material es dúctil, la deformación que se produce antes de la separación de la partícula es mucho mayor, la partícula que ha sido separada de la aspereza puede permanecer unida a la otra aspereza como material transferido de una superficie a otra o puede ser liberada como partícula de desgaste [14].

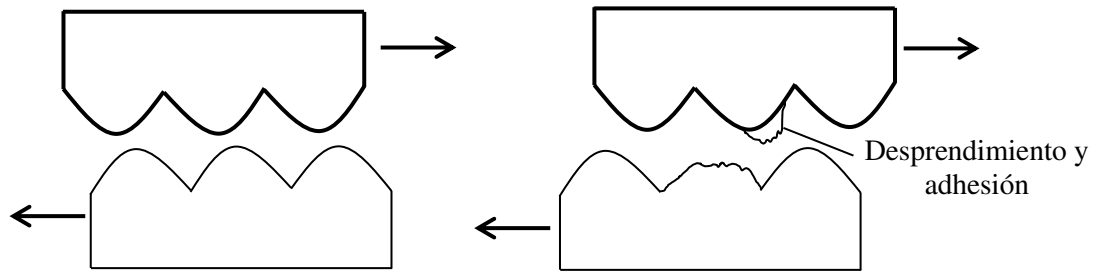


Figura 2.7. Desgaste del tipo adhesivo [15].

2.5.2.4 Desgaste por fatiga

El desgaste por el mecanismo de fatiga es el resultado de esfuerzos cíclicos entre las asperezas de dos superficies en contacto. El coeficiente de fricción es factor determinante, ya que al estar las superficies lubricadas la adhesión se vuelve mínima, pero en sistemas con altos coeficientes de fricción tendremos zonas de intensa deformación muy cercanas a la superficie, creando grietas superficiales y sub superficiales las cuales cederán provocando la fractura y finalmente el desprendimiento del material (Figura 2.8) [14].

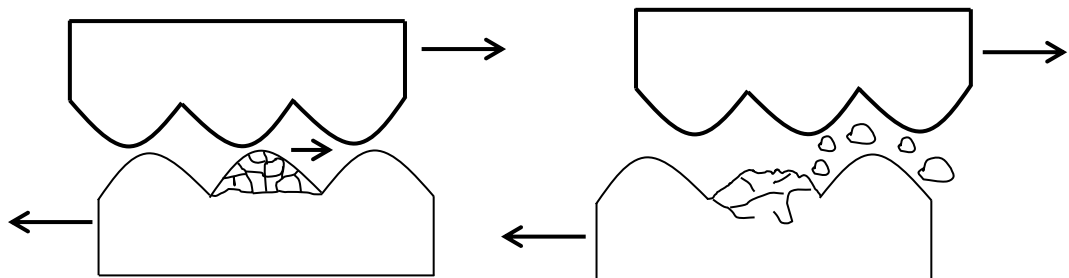


Figura 2.8. Desgaste cíclico localizado (fatiga) [15].

2.5.2.5 Desgaste por corrosión

Se presenta en superficies metálicas bajo deslizamiento sin lubricación o poca lubricación, en presencia de aire, oxígeno o ambientes corrosivos. El calor generado por la fricción en contacto deslizante más la presencia de oxígeno provoca la corrosión acelerada (Figura 2.9). Este tipo de desgaste también se puede presentar bajo sistemas de deslizamiento lubricados, en donde el espesor de la película del lubricante se encuentre por debajo de los valores de rugosidad de las superficies en contacto [14].

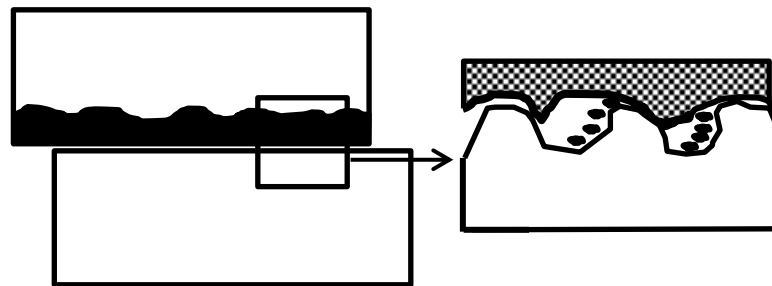


Figura 2.9. Desgaste del tipo corrosivo en el cual se generan partículas de óxido debido al deslizamiento de ambos cuerpos [16].

2.6 Efecto de los carburos en la resistencia al desgaste

Las aleaciones base cobalto presentan alta resistencia al desgaste debido a los carburos presentes en la microestructura de la aleación. Los carburos son de mayor resistencia en comparación con la matriz que los rodea, por lo que al estar en contacto con dos o tres cuerpos abrasivos se vuelven más resistentes, tal pudiera ser el caso del servicio de las prótesis de cadera y rodilla.

Las velocidades de desgaste dependen del volumen fraccional del carburo así como también, a su tamaño y distribución en la matriz, además, estos carburos pueden ser afectados por el procesamiento térmico de la aleación. El tamaño y distribución de los carburos en una aleación se refiere a las diferentes morfologías en las que pueden presentarse, ya sea como bloques, partículas, aglomerados o laminillas eutécticas [9].

En la Tabla 2.1 se mostraron las composiciones químicas de diferentes aleaciones de base cobalto, por ejemplo; en la aleación “*Stellite 3*”, los carburos constituyen cerca del 30 % del total del material; estos son los M_7C_3 (ricos en cromo) y M_6C (ricos en tungsteno) donde M representa al componente metálico. Otro ejemplo es la aleación “*Stellite 6B*” en donde los carburos constituyen un 13 % del total del material, de los cuales los carburos ricos en cromo son predominantes. En las Figuras 2.10 y 2.11 se muestran distintas microestructuras de una misma aleación de cobalto sometidas a diferentes procesos de soldadura, en donde los cambios en la morfología de los carburos afectarán significativamente sus propiedades [6].

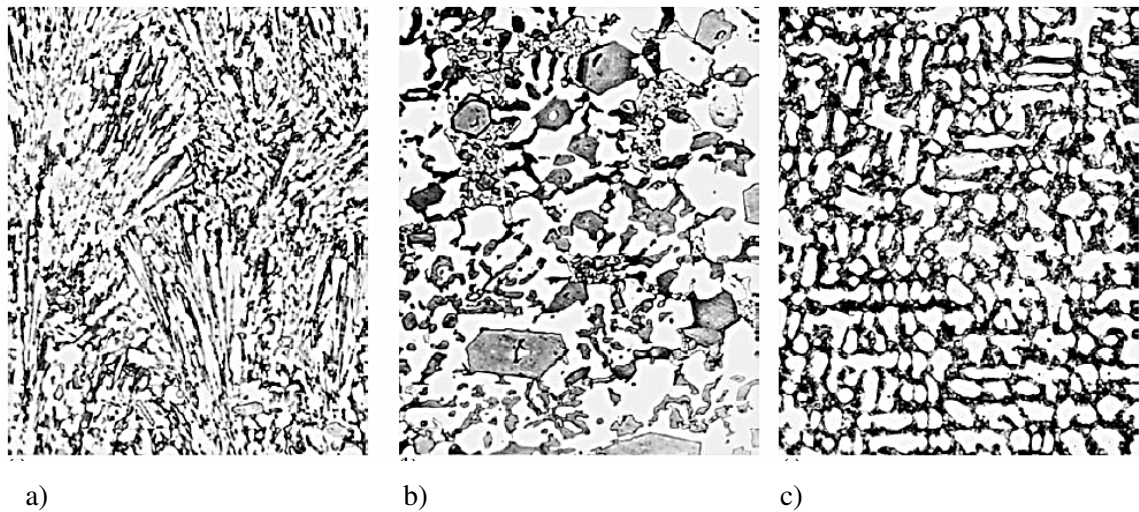


Figura 2.10. Microestructura de la aleación “*Stellite 1*” sometidas a diferentes procesos de soldadura. a) Soldadura *TIG* (siglas en inglés), b) soldadura oxiacetilénica y c) soldadura de arco eléctrico. Todas las imágenes se muestran a una magnificación de 500x [6].

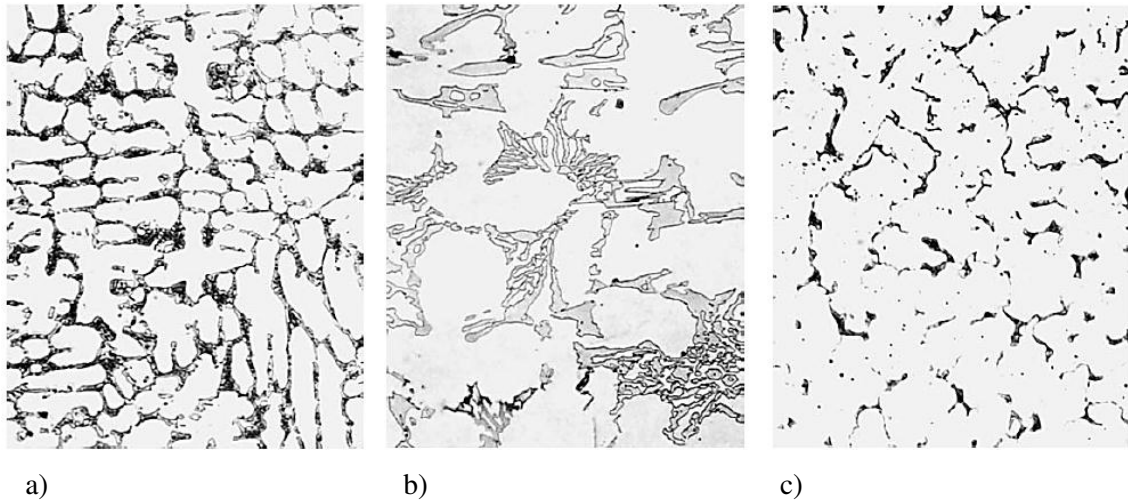


Figura 2.11. Microestructura de la aleación “*Stellite 6*” sometidas a diferentes procesos de soldadura. a) Soldadura *TIG* (siglas en inglés), b) soldadura oxiacetilénica y c) soldadura de arco eléctrico. Todas las imágenes se muestran a una magnificación de 500x [6].

2.7 Mejoramiento de las propiedades tribológicas

En el presente trabajo se busca mejorar las propiedades tribológicas de la aleación ASTM F75, por lo cual se ha propuesto recubrir la aleación Co-Cr con multicapas de TiN/CrN en diferentes espesores, utilizando la técnica de deposición reactiva en pulverización catódica en alto vacío (*magnetron reactive sputtering* en inglés), aunado a la adición de carburo de boro en la aleación ya mencionada.

2.8 Técnica de deposición reactiva en pulverización catódica en alto vacío

El principio de esta técnica es la descarga de iónica entre dos electrodos paralelos inmersos en un gas de baja presión. En la Figura 2.12 se muestra un ejemplo de la configuración de esta técnica, en la cual un ánodo es aterrizado y a la vez se le aplica un gran potencial negativo en el cátodo. El gas localizado entre los dos electrodos se ioniza permitiendo la conducción eléctrica; los iones del gas son acelerados hacia el cátodo

que al impactarlo provocan la erosión del mismo entre otras interacciones. La emisión de electrones secundarios, los cuales al recombinarse con los iones producirán la emisión de luz la cual corresponde a la formación del plasma. El material erosionado se deposita en el ánodo creando una película delgada de crecimiento tipo epitaxial; los electrones secundarios pueden contribuir a aumentar el grado de ionización del gas además del auto sustentación del proceso, sin embargo la mayoría de ellos son acelerados directamente al ánodo sin interactuar con el gas de proceso [17].

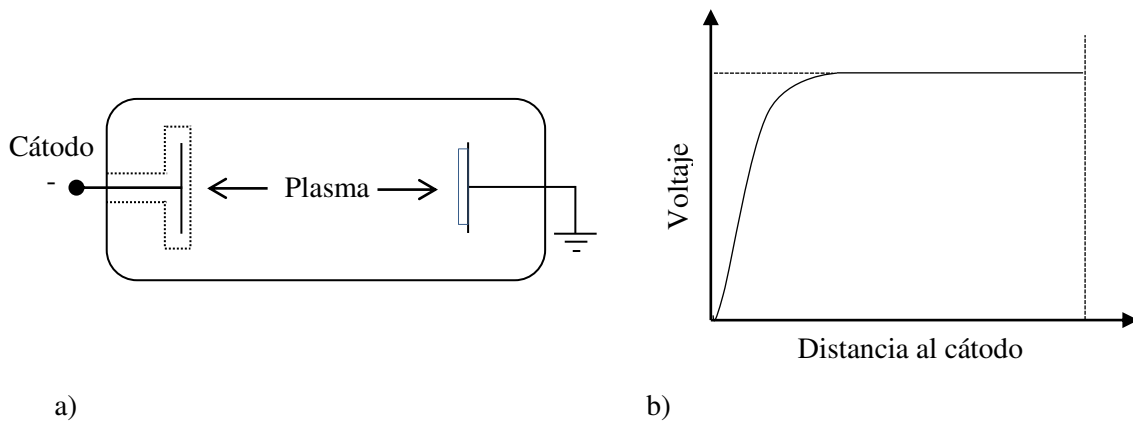


Figura 2.12. a) Configuración de los electrodos para la descarga iónica que sustenta el mecanismo de deposición. b) Variación de voltaje en función de la distancia al cátodo [17].

Con el fin de incrementar la eficiencia del proceso, se utilizan campos magnéticos para confinar a los electrones secundarios en órbitas cercanas al cátodo, esto con la finalidad de aumentar la cantidad de iones que lo bombardean. Si la cantidad de electrones secundarios es suficiente para generar iones que en su impacto sobre el cátodo produzcan el mismo número de electrones secundarios entonces la descarga es auto sustentada. Los electrones confinados experimentan una fuerza de Lorentz que favorece a que se siga una trayectoria helicoidal (ver Figura 2.13), dado que el flujo magnético no es perfectamente uniforme, el blanco (el cátodo) experimenta una erosión máxima en la zona donde las líneas de campo son perpendiculares a la superficie; este confinamiento permite la deposición a presiones más bajas [17].

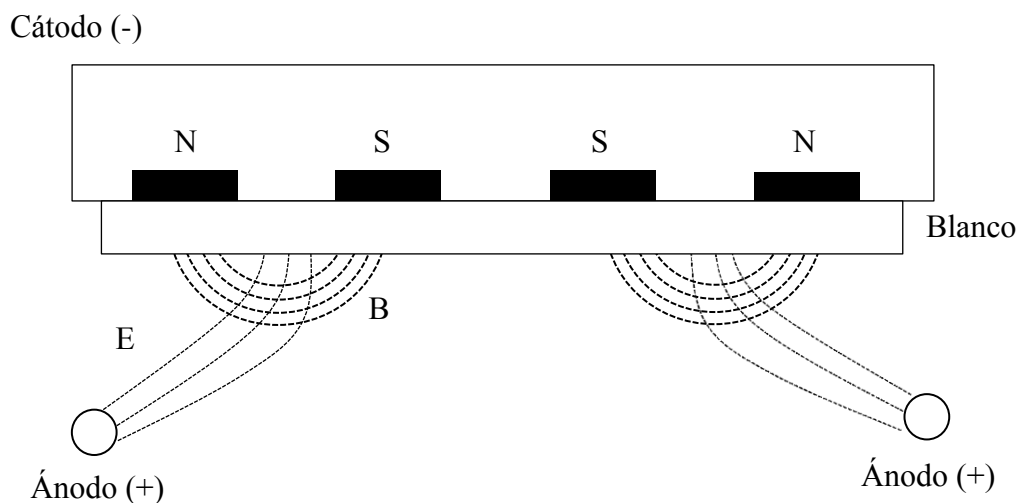


Figura 2.13. Pulverización catódica asistida por campo magnético [17].

2.8.1 Pulverización reactiva

El gas de proceso es un gas inerte, típicamente argón el cual no reacciona con el material pulverizado. En ocasiones es deseable agregar un gas reactivo, con el fin de depositar un compuesto específico. En el principio de formación de un compuesto el gas reacciona con el material pulverizado propiciando la creación del compuesto que se depositarán en el sustrato (véase la Figura 2.14). Cuando el gas reactivo es abundante, se modifican las características del blanco, haciendo que los iones pulvericen un material diferente. La cantidad de gas reactivo dentro de la cámara es un parámetro importante pues modifica la tasa de deposición así como la estequiometría del material depositado.

Al trabajar en modo reactivo la tasa de deposición es bastante sensible a la cantidad de gas reactivo presente en la cámara. Las moléculas de ambos gases, el reactivo y el de proceso, son ionizadas y atraídas hacia el cátodo. Las moléculas del gas de proceso remueven el material a depositar y éste sale disparado hacia el ánodo, formando el compuesto al entrar en contacto con el gas. Si la concentración del gas reactivo en la cámara es mayor que la necesaria para formar el compuesto en la capa depositada, entonces los iones del gas de proceso desprenden no sólo a átomos del material a

depositar sino también a las moléculas del compuesto formado entre el material y el gas reactivo. La formación de esta capa compuesta genera cambio en las condiciones de deposición, disminuyendo la tasa de deposición o cambiando el voltaje en el sustrato [17].

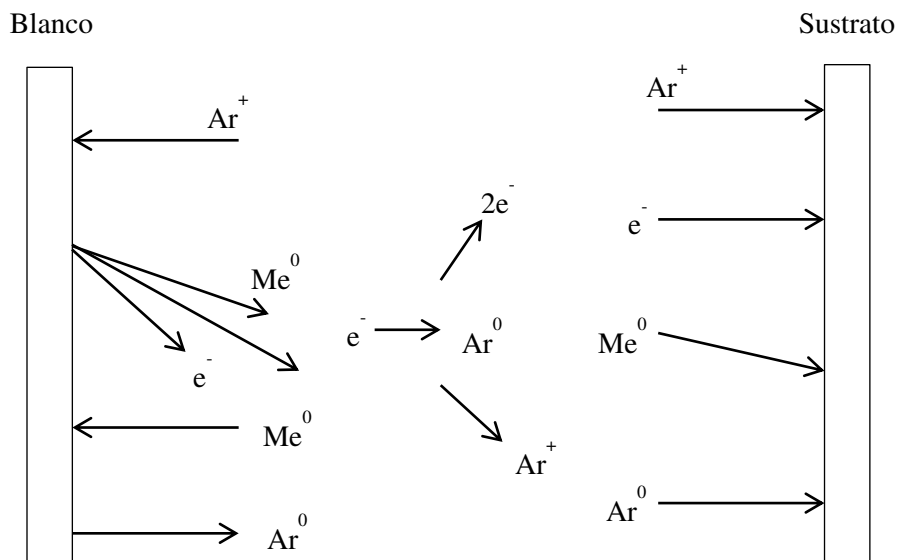


Figura 2.14. Esquema de funcionamiento de la pulverización reactiva [17].

La tasa de deposición de cierto material está en función de la concentración de gas reactivo el cual posee un comportamiento de histéresis, tal como se muestra en la Figura 2.15; si la cantidad de gas reactivo es pequeña, la tasa de deposición es similar a la del material por sí sólo y sobre el sustrato se depositará un compuesto no estequiométrico en el que la cantidad de gas reactivo depende de la concentración de gas en la cámara. Esta deposición recibe el nombre de modo metálico. A medida que la cantidad de gas reactivo aumenta, se alcanza un punto en el que la tasa de deposición disminuye bruscamente. Este punto marca el inicio del modo reactivo, en el cual un compuesto estequiométrico es depositado sobre el sustrato previo a la formación de dicho compuesto en el cátodo. Si la concentración de gas continúa en aumento sólo se reducirá la tasa de deposición. Ahora, si la concentración del gas reactivo comienza a disminuir, la tasa de deposición aumentará constantemente hasta un súbito incremento el cual se

marca la transición del modo reactivo al modo metálico. La anchura de éste dependerá de la naturaleza del gas a utilizarse [17].

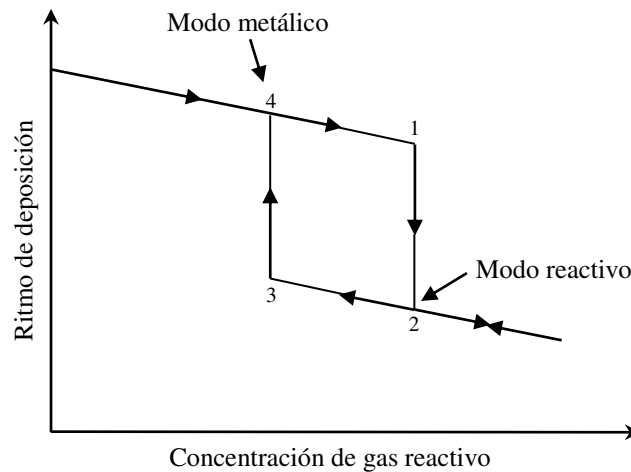


Figura 2.15. Curva típica de histéresis de un proceso de pulverización reactiva [17].

2.9 Recubrimientos duros

Las posibilidades de aplicación de estos recubrimientos producidos por técnica descrita en el punto anterior son muy amplias, y van desde herramientas de corte, moldes, ornamentos, etc. Existen numerosos componentes que se encuentran sujetos a fricción en los que la aplicación del nitruro de titanio (TiN) por sus múltiples características de resistencia a la temperatura y estabilidad química pueden contribuir a reducir o eliminar determinados riesgos dando mayor seguridad y resistencia en partes móviles, tal como lo son las aplicaciones en la industria aeronáutica e implantes quirúrgicos (Figura 2.16) [15]. Entre las propiedades generales y características que se pueden encontrar son las siguientes:

- Dureza elevada.
- Resistencia al desgaste abrasivo y corrosivo.
- Reducción de los coeficientes de fricción
- Resistencia a la oxidación térmica.

- Estructura compacta.
- Posibilidad de revestimientos parciales.
- Estabilidad química.



Figura 2.16. Prótesis total de rodilla fabricada con la aleación ASTM F75 recubierta con TiN [18].

2.9.1 Nano recubrimientos

A finales del siglo pasado un gran número de recubrimientos duros se han desarrollado y los recubrimientos de materiales cerámicos nano estructurados han emergido en una clase de materiales súper duros. En estos materiales las repeticiones de capas o interfases de materiales nano estructuradas son depositados sobre una superficie y estas comúnmente se conocen como “*superlattice*” (súper redes en su traducción al español), estos materiales son muy característicos debido a que presentan propiedades exóticas en comparación a otros materiales empleados en recubrimientos. La más importante característica de estos recubrimientos es que sus propiedades pueden ser ajustadas dependiendo del material, parámetros y espesores de capa (periodos); esto abre innumerables posibilidades para el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas [19,20].

La teoría del “*superlattice*” propuesta por J.S Koehler, dice que debido al uso de nanocapas alternadas de diversos materiales pueden generar un incremento en la resistencia mecánica del material, uno de los ejemplos es el esfuerzo cortante que puede ser mejorado más de 100 veces; mecanismos como el de Frank-Read que habla sobre la generación de dislocaciones mientras un material es deformado, deja de ser funcional en este tipo de condiciones. La dureza de estos recubrimientos se incrementa considerablemente, esto ha sido confirmado una gran cantidad de veces por diversos grupos de investigación alrededor del mundo, un ejemplo de ello, son los investigadores Barnett y Sproul que por medio de la técnica de deposición física en fase vapor (*PVD* siglas en inglés), lograron crear recubrimientos de alta dureza, corroborando el enunciado mencionado anteriormente.

Pero, ¿qué es lo que produce estas propiedades en estos materiales?, la respuesta esta relacionada con el rol que juegan las interfases de estos recubrimientos, las cuales se convierten en obstáculos para que los planos de deslizamiento lleguen a activarse; por lo anterior, los sistemas de deslizamiento convencionales se ven limitados a su movimiento (deformación) en este tipo de condición, debido a que los espesores o periodos de las interfases y los parámetros de red, no son lo suficientemente amplios para permitir el deslizamiento de las dislocaciones a través de ellos; otro punto importante es que la generación de dislocaciones se reduce debido al casi nulo movimiento de los planos atómicos. Por consiguiente, la resistencia del recubrimiento se incrementa de manera considerable dándole al material propiedades mecánicas específicas [21].

El comportamiento de deformación en recubrimientos formados con nano cristales, viéndolos desde el punto de vista de un bulto o un todo, exhiben una conducta denominada inverso Hall – Petch, en donde la ecuación original habla sobre la relación entre tamaño de cristal o grano y sus propiedades mecánicas. Esta relación es utilizada para tamaños de grano que van desde 1 mm a 1 micrómetro. Por lo anterior se contemplaba que si el tamaño de grano se reducía aún más, la resistencia del material aumentaría. Sin embargo experimentos con materiales nano estructurados han demostraron que si el tamaño de grano es de 10 – 100 nm (ultra fino), se presentan

comportamientos que no siguen la relación de Hall – Petch, dando nacimiento a este nuevo concepto “*inverso Hall – Petch*” [22].

Al día de hoy no se tiene claro la relación entre deformación y el tamaño del nano cristal, lo cual ha sido llevado a ser objeto de discusiones controversiales. Existe un gran potencial para optimizar ciertas características mecánicas de estos nano recubrimientos; a través de una adecuada descripción teórica del tamaño del cristal, límite del mismo y el mecanismo de deformación aplicado, todo con el fin de usar este conocimiento en la fabricación de procesos de recubrimientos nano estructurados con propiedades y estructuras deseadas [23].

Recientemente los desarrollos en la tecnología de la deposición, han generado mejoras significativas en las propiedades mecánicas de capas delgadas y alternadas de dos o más materiales; estas multicapas generalmente exhiben propiedades y estabilidad térmica superiores en comparación de una capa sencilla, en trabajos recientes se ha revelado que la modulación de periodos entre el rango de 83 y 425 nm para multicapas de TiN/CrN, producen alta resistencia a la oxidación; las deposiciones con una rapidez de deposición menores a 20 nm/ciclo pueden producir recubrimientos nano estructurados (ejemplos, Figura 2.17, 2.18 y 2.19) los cuales presentan buena resistencia a la corrosión, excelentes propiedades mecánicas y tribológicas [21].

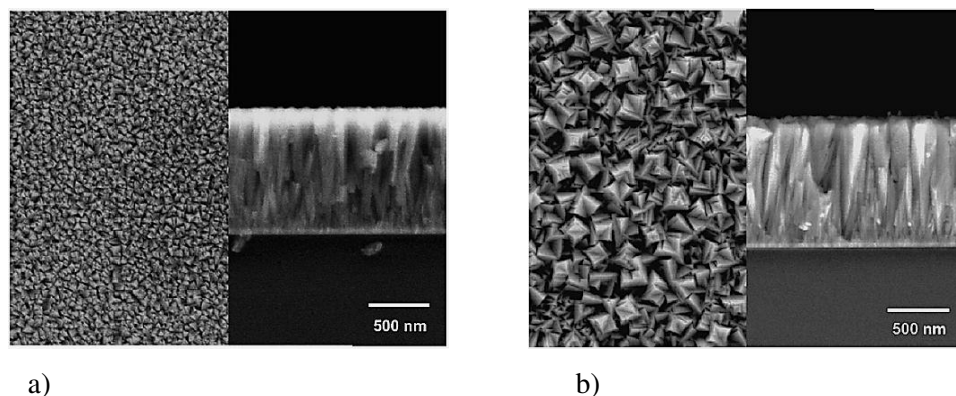


Figura 2.17. a) Imágenes películas delgadas de nitruro de cromo depositadas con un flujo de nitrógeno de 20 ccm, b) 30 ccm [21].

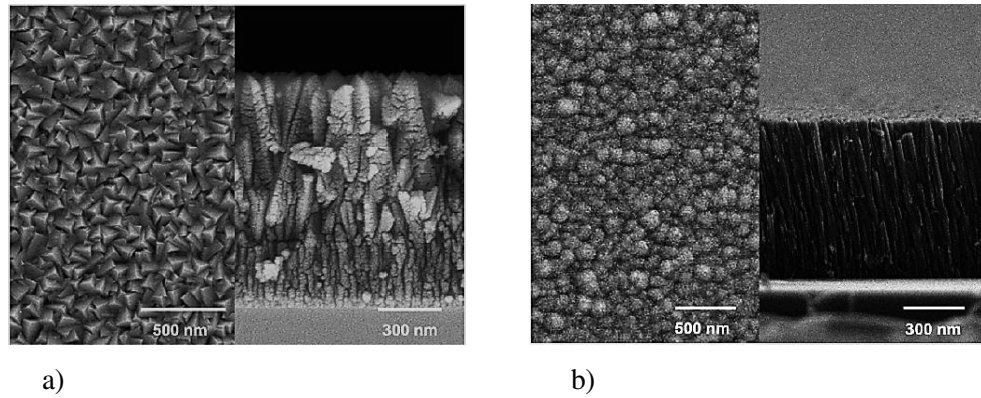


Figura 2.18. Imágenes películas delgadas de nitruro de titanio depositadas con un flujo de nitrógeno de 30 ccm, a) con voltaje de polarización b) sin voltaje de polarización [21].

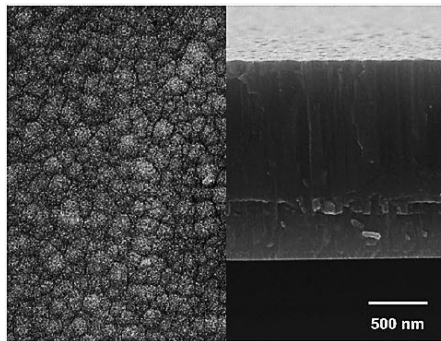


Figura 2.19. Imagen de película delgada de TiN/CrN en condición de multicapa [21].

Existen numerosas investigaciones sobre el desempeño de los recubrimientos de TiN/CrN, específicamente en las áreas de deposición, caracterización estructural, tribología, adhesión entre otras. En la Tabla 2.6 se observan resultados de micro dureza, carga crítica (ensayo de rasgadura) y la tasa de desgaste abrasivo para diferentes condiciones de recubrimientos de TiN/CrN (condiciones de deposición en la Tabla 2.5) [22].

Tabla 2.5. Parámetros de deposición para diferentes condiciones de recubrimientos de TiN/CrN [22].

Recubrimiento	Voltaje de polarización (V)	Potencia del magnetrón (kW)	Flujo de N ₂ (ccm)	Velocidad de rotación del sustrato (rpm)	Periodo, Δ (nm)
TiN	-110	--	140	9.5	--
CrN	-110	2	40	9.5	--
TiN/CrN (ref)	-110	2	155	9.5	10.2
TiN/CrN (0 V)	0	2	155	9.5	9.8
TiN/CrN (-200 V)	-200	2	155	9.5	9.5
TiN/CrN (4 kW)	-110	4	155	9.5	12
TiN/CrN (6 kW)	-110	6	155	9.5	14.5
TiN/CrN (115 ccm)	-110	2	115	9.5	6.1
TiN/CrN (195 ccm)	-110	2	195	9.5	12.4
TiN/CrN (Δ 20)	-110	2	155	4.8	19.1
TiN/CrN (Δ 110)	-110	2	155	0.9	110

Tabla 2.6. Resultados de micro dureza, carga crítica de rasgadura y tasa de desgaste abrasivo para diferentes condiciones de recubrimientos de TiN/CrN [22].

Recubrimiento	Espesor del recubrimiento (μm)	Dureza Vickers (kg/mm^2)	Carga crítica (N)	Tasa de desgaste abrasivo ($\mu\text{m}^3/\text{mmN}$)
TiN	3.8 ± 0.1	2310 ± 380	78 ± 2	236 ± 20
CrN	4.4 ± 0.1	1950 ± 160	36 ± 6	1340 ± 90
TiN/CrN (ref)	3.7 ± 0.1	2480 ± 160	73 ± 3	56 ± 2
TiN/CrN (0 V)	3.9 ± 0.1	2330 ± 130	11 ± 7	94 ± 4
TiN/CrN (-200 V)	3.4 ± 0.1	2350 ± 300	65 ± 3	62 ± 6
TiN/CrN (4 kW)	4.2 ± 0.1	2470 ± 320	71 ± 6	74 ± 8
TiN/CrN (6 kW)	5.0 ± 0.1	2330 ± 180	11 ± 4	70 ± 4
TiN/CrN (115 ccm)	2.5 ± 0.1	2440 ± 250	8 ± 1	66 ± 6
TiN/CrN (195 ccm)	4.8 ± 0.1	2590 ± 200	11 ± 2	100 ± 4
TiN/CrN (Δ 20)	3.6 ± 0.1	2350 ± 260	69 ± 14	82 ± 4
TiN/CrN (Δ 110)	3.9 ± 0.1	2380 ± 270	11 ± 2	112 ± 2

En base a diferentes estudios realizados en este tipo de recubrimientos se han logrado detectar mecanismos de desgaste en ellos, por lo que en la Figura 2.20 se muestra una

representación de los principales mecanismo de falla para la configuración de TiN/CrN [22].

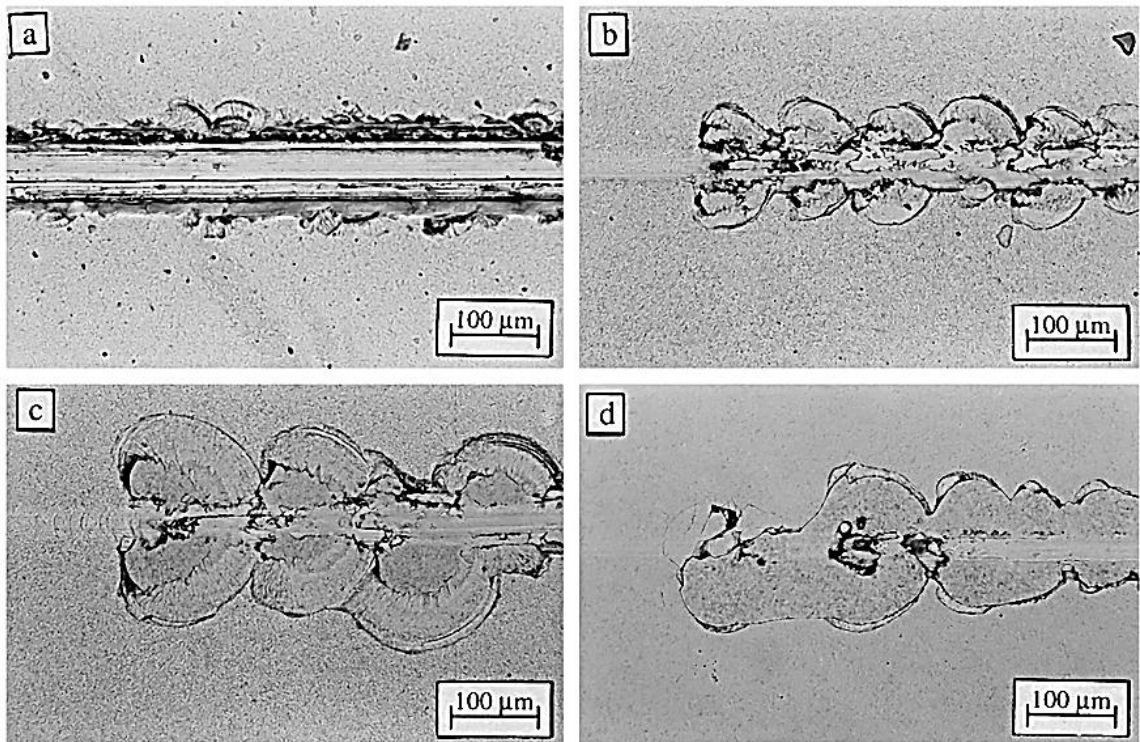


Figura 2.20. a) Falla del tipo cohesiva, b) falla con pequeñas grietas semicirculares, c) falla con grandes grietas semicirculares y d) exposición del sustrato [22].

2.10 Aplicaciones biomédicas

Dentro de las múltiples aplicaciones de la aleación ASTM F75 y los recubrimientos de TiN/CrN se encuentra el área biomédica, en la cual sus principales aplicaciones son en la sustitución de articulaciones tales como son la rodilla y cadera. A continuación se muestra un resumen de la importancia y el porqué de estas practicas.

La rodilla es una articulación en bisagra que incluye el fémur y la tibia. La cirugía de remplazo de rodilla es una técnica que elimina la articulación enferma y se sustituye por una articulación artificial (Figura 2.20). La razón más común para esta operación es la

osteoartritis severa, que causa dolor incesante, la deformidad de las articulaciones y problemas de movilidad; el procedimiento quirúrgico para el remplazo total o parcial de rodilla es conocido como artroplastia [24].



Figura 2.20. Prótesis de rodilla, antes y después de la implantación [24].

El remplazo total de rodilla es considerado como una intervención con altos índices de éxito por tiempos prolongados con una vida útil de los implantes de 10 a 15 años en un 90 % de los pacientes intervenidos. La causa más frecuente de falla tardía de una prótesis, es el desgaste de los elementos que componen la prótesis; sobre todas las causa ésta se presenta en un 25 % de las implantaciones [25].

Hoy en día, se conocen las causas de desgaste prematuro, las cuales dependen de varios factores como el espesor del polietileno, la fabricación de los componentes, la estabilidad, las técnicas de esterilización, el diseño de la prótesis, al igual de las rutinas practicadas por el paciente, aunado al peso del mismo [25].

A lo largo del tiempo el estudio de la evolución del remplazo total de rodilla muestra dos periodos importantes [26]:

- El primer periodo o etapa de experimentación, en la cual algunos médicos probaron sus ideas en uno o varios pacientes con resultados impredecibles. Figura 2.21.

- El segundo periodo, el cual marca el comienzo de la difusión sobre la técnica de artroplastia de rodilla, situada en la historia alrededor del año 1965. Figura 2.22.

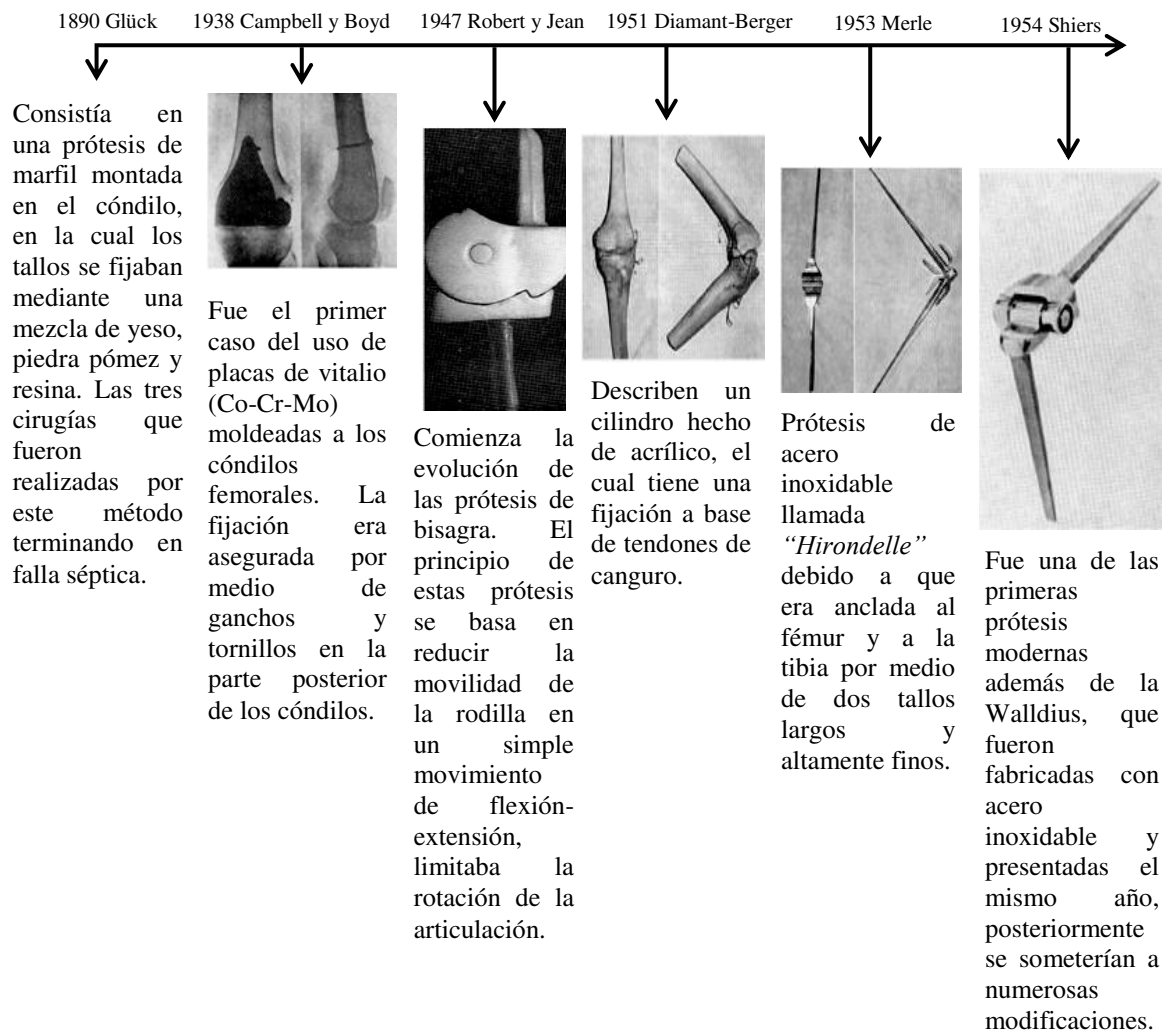


Figura 2.21. Cronología de la evolución de prótesis de rodilla durante la primera etapa de experimentación [26].

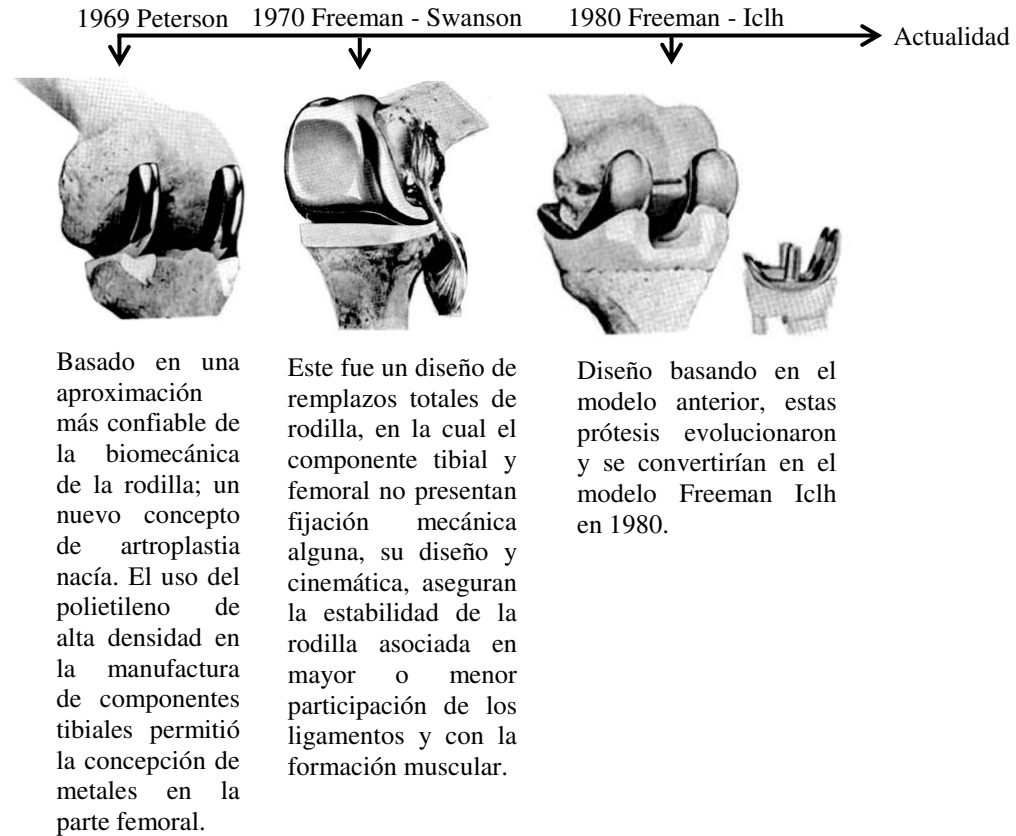


Figura 2.22. Cronología de la evolución de prótesis de rodilla durante la segunda etapa de experimentación [26].

Las primeras prótesis fabricadas de vitalio, acrílico o inclusive de acero inoxidable no fueron utilizadas por mucho tiempo debido a su fragilidad, además de presentar una gran cantidad de fracturas por fatiga, esto debido a la concentración de esfuerzos en la zona circundante al tallo intramedular. Los materiales evolucionaron a las aleaciones de Co-Cr, titanio y cerámicos. En la actualidad la mayor parte de los componentes tibiales están hechos de polietileno debido a su bajo coeficiente tribológico, el par metal – polietileno es ampliamente usado en remplazos de rodilla y cadera, lo cual es completamente favorable y numerosos estudios han demostrado que el desgaste es relativamente moderado [1].

En la década de los 90's los requerimientos en el desempeño tribológico en los implantes de articulaciones condujeron a la creación de productos que pudieran proporcionar una vida mayor duración, esto debido a que pacientes cada más jóvenes requerirían de implantes que pudiesen soportaran las actividades de rutina diaria.

Las técnicas de recubrimientos duros, como lo es la deposición física en fase vapor ofrecen una solución viable costo – efectividad en cuestiones de mejoramiento de la resistencia a la dureza y corrosión. Los recubrimientos para aplicaciones biomédicas deben de estar certificados bajo las norma ISO 9000, lo cual promueve la seguridad, biocompatibilidad y control en este tipo implantes [27].

CAPÍTULO III

EXPERIMENTACIÓN

3.1 Plan experimental

El objetivo principal del presente trabajo es el mejoramiento de las propiedades tribológicas de la aleación ASTM F75 utilizando recubrimientos de TiN/CrN nano estructurados con una configuración de multicapas. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de flujo general de la experimentación de este proyecto.

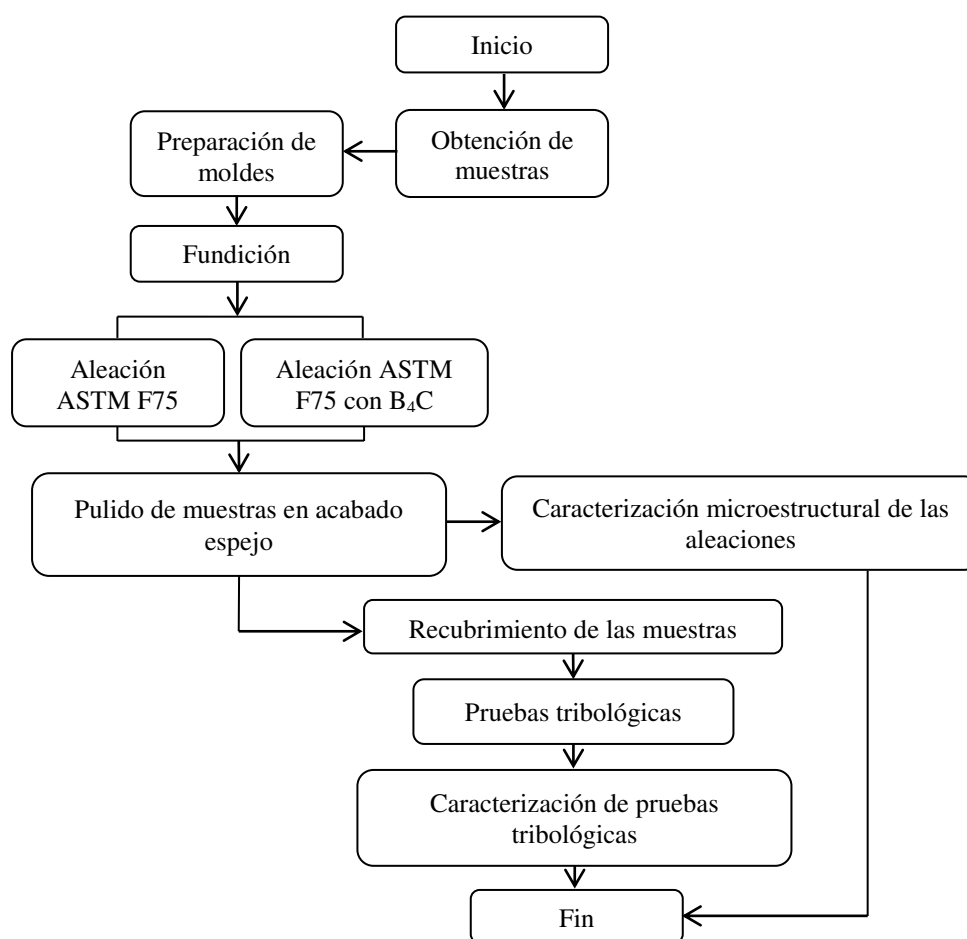


Figura 3.1. Diagrama de flujo general del plan experimental.

3.2 Fabricación de moldes para vaciado de precisión

Para la obtención de las muestras primero fue necesario realizar los modelos de fundición en cera, la cual previamente se llevó a su estado líquido con la finalidad de ser vertida en moldes metálicos con geometrías diversas donde cada parte individual se unirán por medio de calor para crear un sólido único de cera. Una vez que los modelos de cera fueron creados, se paso a cubrirlos con capas de sílice coloidal y una mezcla de arenas sílica con circonio en una relación de 70 – 30 % respectivamente. Las primeras tres capas fueron realizadas con arena de denominación fina con la finalidad de crear un acabado superficial de baja rugosidad, mientras que las cinco capas restantes fueron hechas con arena de denominación gruesa hasta formar un espesor de capa de aproximadamente 20 mm; en la Figura 3.2 se observa un molde de vaciado tipo árbol con cuatro ramificaciones para obtención de las muestras.



Figura 3.2. Molde de vaciado tipo árbol con cuatro ramificaciones para la obtención de muestras.

Hecho lo anterior, los moldes fueron secados a 120 °C por 1 h para eliminar la humedad contenida en el molde, posteriormente se sinterizaron a 900 °C por 3 h seguido de enfriamiento en aire para ligar las partículas de la sílice coloidal con la mezcla de las arenas.

3.3 Colada por precisión

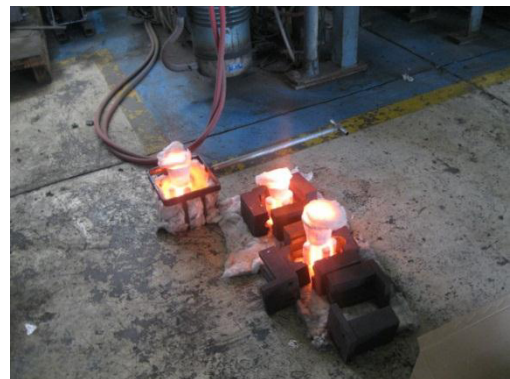
Las muestras fueron obtenidas mediante el proceso de colada por precisión; el diseño de las mismas consistió en la fabricación de barras de 9.5 mm de diámetro por 100 mm de alto que a su vez se seccionaron en segmentos de 10 mm de alto.

En la preparación de cargas se utilizó materia prima base Co-Cr previamente seleccionada (composición nominal ASTM F75) con la diferencia de que a una de ellas se le añadió 1 % en peso de carburo de boro en polvo con la finalidad de generar precipitados de estos compuestos en la matriz de la aleación y evaluar su comportamiento tanto tribológico como su microestructura.

El metal a fundir fue colocado en un horno del tipo inductor utilizando una potencia 175 KW la cual generó una temperatura de aproximadamente 1460 – 1480 ° C, suficientes para realizar el vaciado del metal en los moldes que previamente fueron precalentados a 900 °C. En la Figura 3.3 incisos a y b se muestran imágenes del proceso de vaciado.



a)



b)

Figura 3.3. a) Vaciado de la aleación en los moldes, b) enfriamiento del metal posterior al vaciado.

Después de la solidificación del metal las muestras fueron extraídas de los moldes cerámicos por medio de golpeteo manual para su manipulación posterior.

3.4 Preparación de muestras

En la Tabla 3.1 se muestra la matriz de experimentación que se realizó en este proyecto. En la preparación de cada muestra fue necesario realizar algunos cortes de las barras para obtener muestras de 9.5 mm de diámetro por 10 mm de altura, posteriormente cada una de ellas se preparó bajo la condición de metalografía que consideró de lo siguiente. El desbaste burdo fue posible gracias al pulido de las muestras con lijas de carburo de silicio con tamaño de grano por unidad de área de 120, 220 y 500, mientras que el desbaste fino se realizó con lijas de 800, 1200 y 4000, para finalizar el pulido tipo espejo se formó con la ayuda de un paño y alúmina de 0.005 mm por partícula hasta dejar una superficie libre de rayaduras y en acabado espejo. En el tema de la limpieza de las muestras fue necesario sumergirlas en un baño de ultrasonido con acetona tipo industrial para la remoción de cualquier suciedad o residuos de alúmina dejadas durante el pulido de la muestra. Dos de las muestras se atacaron químicamente para revelar su microestructura proveniente de colada, dichas muestras fueron atacadas usando el reactivo conocido como “*agua regia*” el cual se prepara usando la siguiente relación, tres partes de HCl por una de HNO₃. La microestructura fue analizada por medio de microscopía óptica y con microscopía electrónica de barrida.

En la etapa de deposición fue necesario utilizar un sistema de evaporación y pulverización catódica “*sputtering*” para la creación de los recubrimientos (Figura 3.4), el detalle de los parámetros utilizados para la fabricación de los recubrimientos se muestran en la Tabla 3.2; donde la muestra se coloca en un porta sustratos dentro la cámara de deposición y por medio de una bomba de vacío se extraen los gases que se encuentren dentro ella, una vez que el vacío se crea, la temperatura es encendida hasta alcanzar el rango de temperatura de trabajo (ver Tabla 3.2). La potencia a usar depende del material a depositar, para el caso del titanio la potencia usada es de 50 W y para el cromo es de 70 W. Estando listo lo anterior y con la cámara presurizada, se inyecta argón con la finalidad de comenzar la ionización del objetivo, a su vez, nitrógeno grado

reactivo es añadido para comenzar a formar la nitruración. Para obtener un recubrimiento uniforme es necesario girar la muestra a 20 RPM asegurando que el plasma creado es capaz de tocar la muestra completa.

Todos los parámetros de deposición fueron basados en artículos científicos, sin embargo se realizaron algunas adaptaciones de acuerdo a las características de la máquina de deposición.

Tabla 3.1. Matriz de experimentación y caracterización de las muestras.

Aleación	Condición	Espesor de capa (nm)	Microscopía óptica	Microscopía electrónica de barrido	Prueba de desgaste (Ball on disc)	Prueba de adherencia (scratch)	Observaciones
Co-Cr (ASTM F75)	Sin recubrimiento	--	✓	✓	✓	--	Pieza vaciada
	TiN (2 µm)	2000	--	✓	✓	✓	Base de 2 µm de espesor
	TiN (2 µm) + TiN/CrN	100	✓	✓	✓	✓	Base de 2 µm de espesor más multicapas de TiN/CrN
	TiN (µm) + TiN/CrN	20	✓	✓	✓	✓	
Co-Cr+B ₄ C (ASTM F75 +B ₄ C)	Sin recubrimiento	--	✓	✓	✓	--	Pieza vaciada
	TiN (2 µm)	2000	--	✓	✓	✓	Base de 2 µm de espesor
	TiN (2 µm) + TiN/CrN	100	✓	✓	✓	✓	Base de 2 µm de espesor más multicapas de TiN/CrN
	TiN (2 µm) + TiN/CrN	20	✓	✓	✓	✓	

Tabla 3.2. Parámetros utilizados en la creación de recubrimientos bajo la técnica de deposición física en fase vapor.

Parámetro	Formación del TiN	Formación del CrN
Potencia (W)	50	70
Temperatura (°C)	350 - 450	350 - 450
Presión de deposición (Torr)	2.0E-02	2.0E-02
Presión del Ar (Torr)	3.0E-03	3.0E-03
Presión del N ₂ (Torr)	1.9E-02	1.9E-02
Factor Z	0.628	0.305
Densidad, g/cm ³	4.5	7.2
Rapidez de deposición, Å/s	0.4	0.5

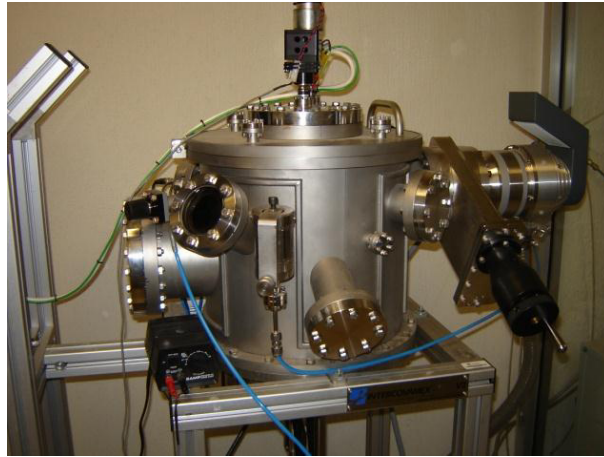


Figura 3.4. Sistema de evaporación y pulverización catódica.

3.5 Ensayos tribológicos

En el caso de las pruebas de desgaste se utilizó un tribómetro (*ball on disc*) (ver Figura 3.4) en el cual las muestras fueron colocadas y alineadas en el centro del porta muestras para evitar ovalamiento en el recorrido de la huella en cada muestra. Las muestras fueron revolucionadas a 219 RMP con una carga muerta de 40 N e inmersas en una solución salina llamada solución “*Ringer*” la cual está compuesta por 8.6 g de NaCl, 0.3 g de KCl y 0.4 g de CaCl_2 diluidos en 1 L de agua destilada [28]. El indentador usado en estas pruebas fue una bola de alúmina de aproximadamente 4 mm de diámetro.



Figura 3.5. Tribómetro usado para realizar las pruebas de desgaste (*ball on disc*).

Las pruebas de desgaste consisten en hacer girar una muestra sobre un indentador el cual está sometido a un peso muerto y éste generará una fuerza fricción sobre la muestra a probar, de manera que los datos obtenidos de coeficiente de fricción son adquiridos a lo largo del recorrido de la muestra. En el caso de este experimento se corrieron las muestras bajo las distancias mostradas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Distancias recorridas por cada condición declarada.

Condición	Sin recubrimiento	TiN (2 μ m)	TiN (2 μ m) + TiN/CrN (100 nm)		TiN (2 μ m) + TiN/CrN (20 nm)	
Co-Cr	300 m	300 m	300 m	1000 m	300 m	1000 m
Co-Cr+B ₄ C						

Para la prueba de adherencia de los recubrimientos fue necesario usar una máquina en la cual un indentador de punta de diamante pasa a través de la muestra haciendo un surco sobre ella. El avance de la muestra va acompañado de un peso muerto que se agrega sobre la muestra conforme se realiza el recorrido. Para dicha prueba, se utilizaron cargas iniciando con 20 N hasta llegar a 70 N incrementándose 10 N cada 1 mm de avance. En la Figura 3.6 se observa una imagen representativa del resultado de la prueba [29].

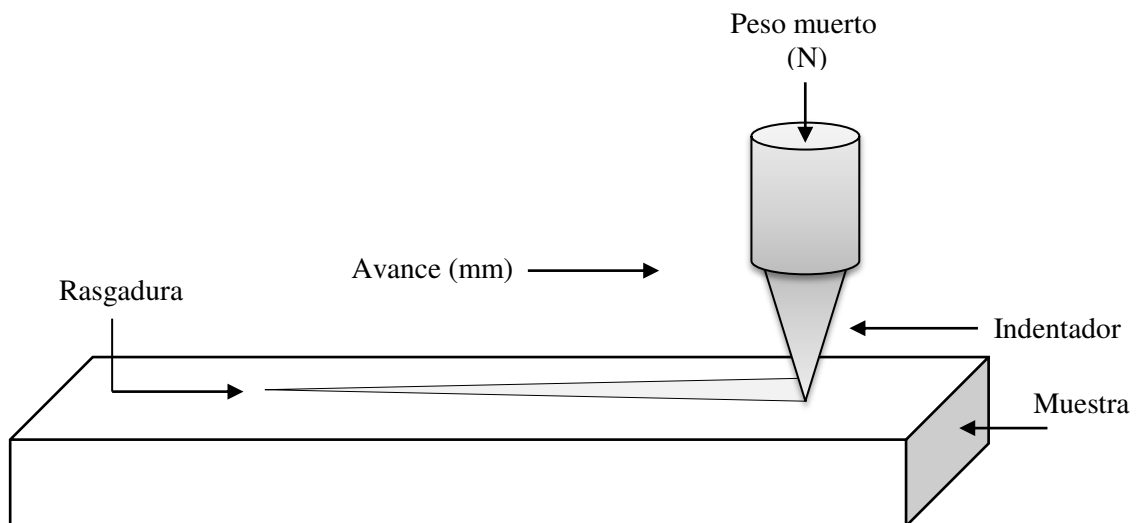


Figura 3.6. Imagen representativa de la prueba de adherencia (*Scratch test*).

3.6 Caracterización por microscopía

De acuerdo con la Tabla 3.1 las muestras fueron analizadas por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido (MO y MEB respectivamente). En la microscopía óptica se tomaron micrografías a 50 y 100 aumentos de la microestructura de ambas aleaciones estudiadas en este trabajo, además se capturaron imágenes del desgaste producido por la prueba desgaste y adherencia (*ball on disc* y *scratch test* respectivamente). También en la microscopía electrónica de barrido se tomaron micrografías a diferentes aumentos de la microestructura, pruebas de desgaste y adherencia; esto con la finalidad de hacer un estudio a profundidad del daño mecánico sufrido por las piezas.

Durante el estudio de las muestras en el microscopio electrónico de barrido se realizó un estudio cualitativo de la composición química (*EDS*) de los compuestos formados durante la deposición de los recubrimientos de TiN y CrN, además de la precipitación formada durante el vaciado de las aleaciones.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas realizadas en este proyecto, así como también la discusión y el análisis de los mismos.

4.1 Composición química

La composición química de las condiciones utilizadas en esta tesis se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición química.

Requerimiento para una aleación de cobalto ASTM F75, % en peso										
Elemento	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	B	Co
Nominal	27 - 30	5 - 7	< 0.5	< 0.75	< 0.35	< 1	<1	< 0.2	--	Balance
ASTM F75	29.83	6.24	0.7	2.23	0.24	0.83	0.29	0.33	--	Balance
ASTM F75 + B	29.83	6.24	0.7	2.23	0.24	0.83	0.29	0.33	≈ 1	Balance

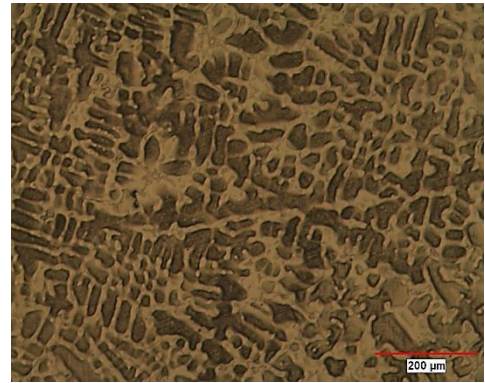
En las aleaciones utilizadas encontramos los valores del Ni, Fe y W por encima del requerimiento mínimo, aun así estas aleaciones se utilizaron en la mencionada condición dado que se considera que no afectan el objetivo de esta investigación. Para determinar la cantidad de B en la aleación fue necesario preparar la colada en base a los pesos de la carga añadiendo el 1 % de carburo de boro (B₄C) para observar el efecto tribológico de este elemento en la aleación.

4.2 Caracterización microestructural

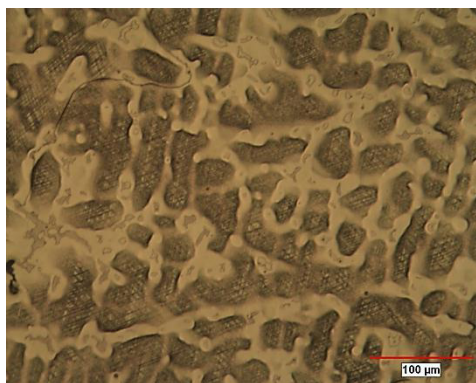
En la caracterización con microscopía óptica se pudieron observar diferencias entre ambas aleaciones. Estas variaciones se deben a la precipitación obtenida para cada caso, en la Figura 4.1 se pueden observar las micrografías a 50, 100 y 200 aumentos; en el inciso a se muestra la micrografía de la aleación Co-Cr con una microestructura típica de colada, también se observa cierta precipitación característica de las aleaciones base cobalto, la cual se conoce como fase alfa [30]; en el inciso b y c se muestra la misma aleación a 100 y 200 aumentos respectivamente. En el inciso d se presenta la aleación Co-Cr + B₄C, en la cual se puede observar una matriz más refinada en comparación de la aleación anterior, esto se puede deber a la adición del carburo de boro, los cuales se conocen como elementos capaces de precipitar, en el inciso e y f se muestra la misma aleación a 100 y 200 aumentos respectivamente. Cabe destacar que en la literatura se menciona que la adición de boro y carbono producen precipitados en la matriz que ayudan a mejorar el desgaste en ciertas aleaciones.



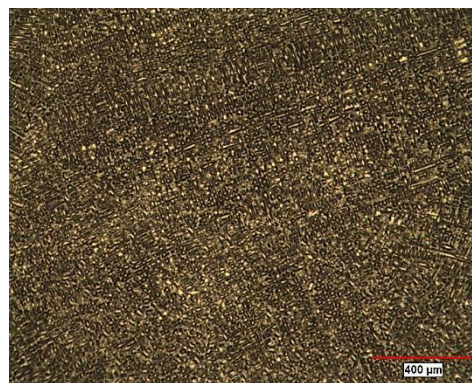
a)



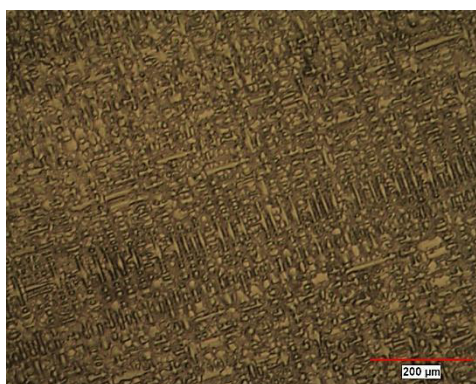
b)



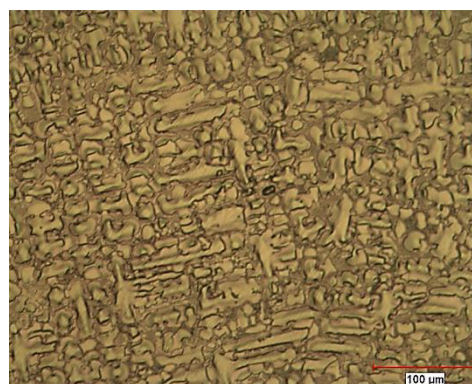
c)



d)



e)



f)

Figura 4.1. Micrografías de las aleaciones base Co, a) y d) 50x, b) y e) 100x, c) y f) 200x.

Estas mismas muestras se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido, en donde la aleación de Co-Cr muestra una típica concentración de precipitados, dichos precipitados tienen una morfología irregular asemejándose a pequeñas islas aisladas en la matriz de cobalto, también se pudo observar una precipitación con morfología delgada y alargada; estos precipitados fueron analizados bajo la técnica de *EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)* por sus siglas en inglés, la cual proporciona información de la composición química de una zona de la matriz o un punto en específico. Los resultados del estudio de los precipitados de esta aleación (Co-Cr) se muestran en la Figura 4.2 en la cual se aprecia la matriz de cobalto con precipitados aislados lo cual empobrece la resistencia al desgaste [31] (inciso a), también se puede

observar el análisis químico el cual mostró los elementos principales de esta aleación Co, Cr y Mo (inciso b), además, también se observó un alto contenido de hierro en la aleación lo cual concuerda con la Tabla 4.1. Dentro de la matriz se seleccionó uno de los precipitados para analizar su composición química; la conclusión del análisis fue que el precipitado estudiado es rico en Cr y Mo, indicando que se trata de una aleación ASTM F75, lo anterior esto se puede observar en la Figura 4.3.

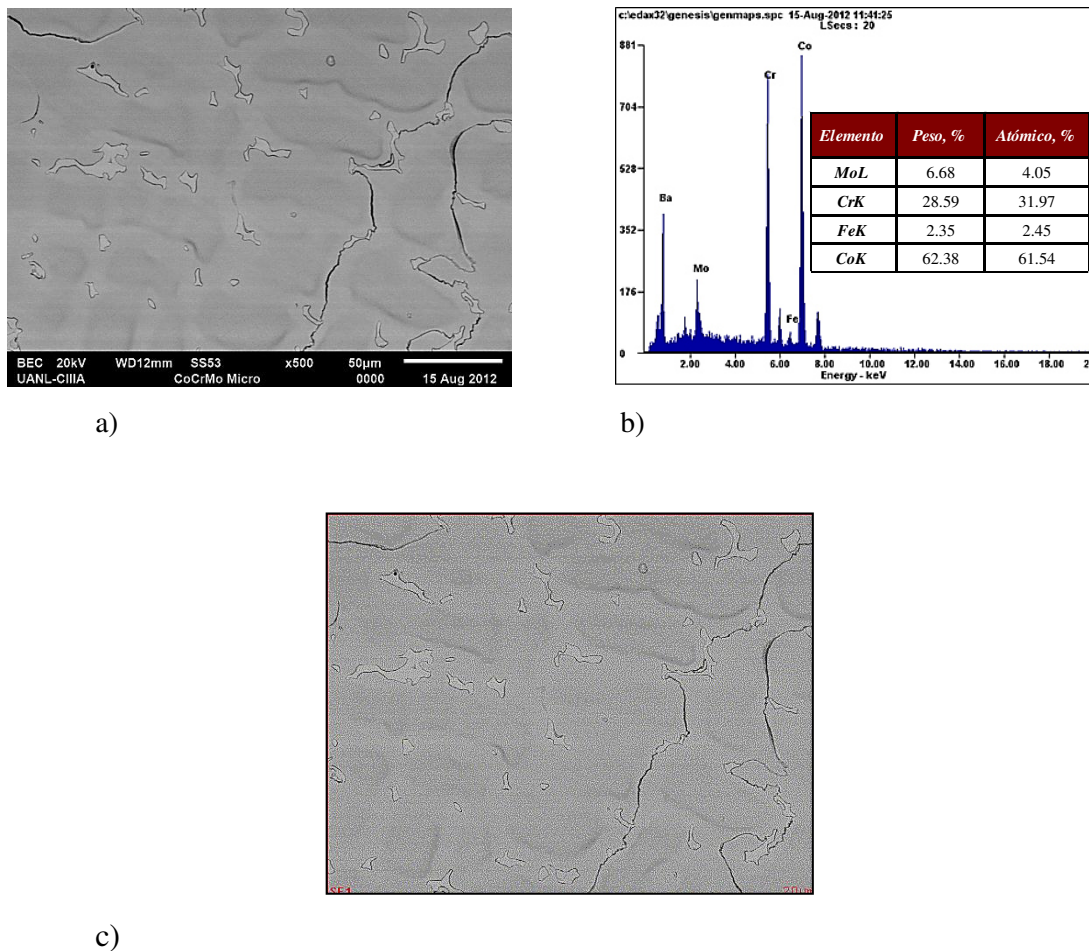


Figura 4.2. a) Micrografía a 500x de la matriz de la aleación de Co-Cr, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.

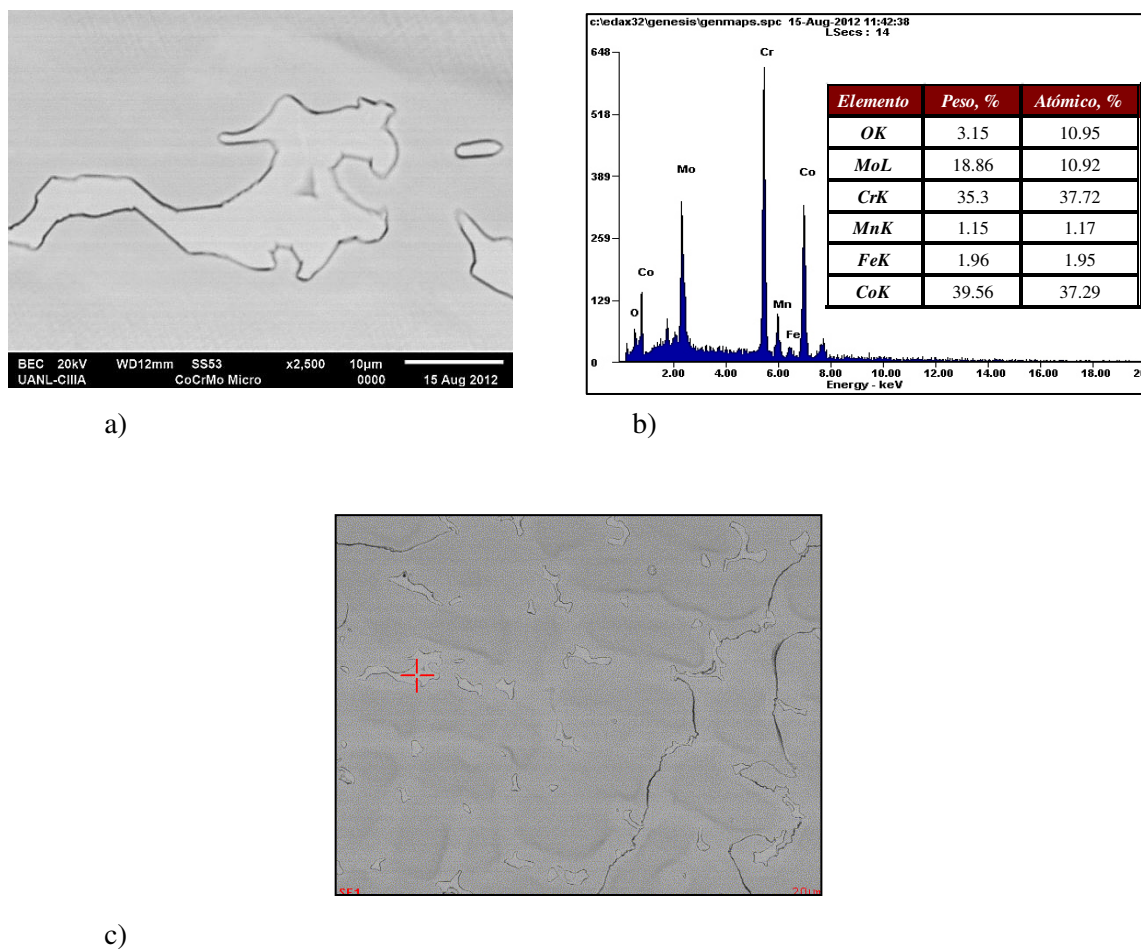
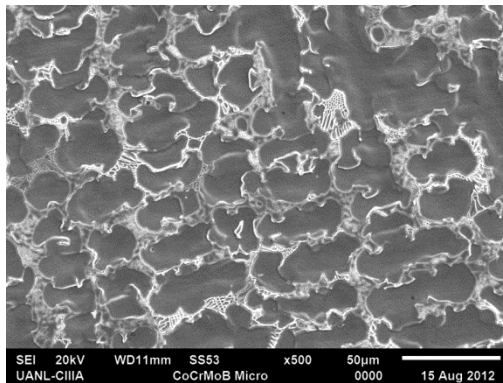


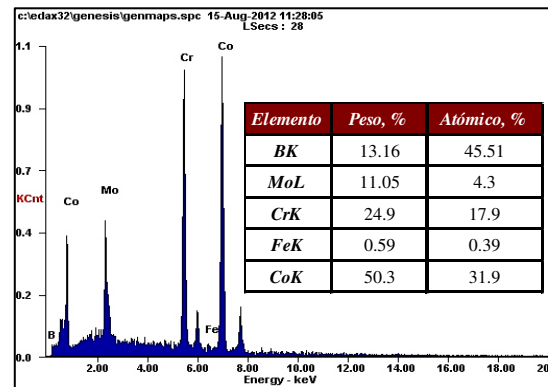
Figura 4.3. a) Micrografía a 2500x de un precipitado, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.

Para el caso de la aleación de cobalto con adición de carburo de boro, también se estudió bajo las mismas condiciones que la aleación mostrada previamente. Dentro del análisis se pudo observar una matriz mucho más saturada de precipitados secundarios con diferente morfología en comparación de la aleación sin la adición de carburo de boro, dichos precipitados son característicos de la familia de aleaciones base cobalto (ver capítulo II) y favorecen en la resistencia al desgaste. En la Figura 4.4 se observa una matriz saturada de precipitados con morfología similar entre ellos y distribuidos de forma homogénea a lo largo de matriz, estos precipitados también se encuentran entrelazados para formar una red de precipitados estables mecánicamente hablando (inciso b), a esta aleación se le realizó un análisis de composición química el cual se

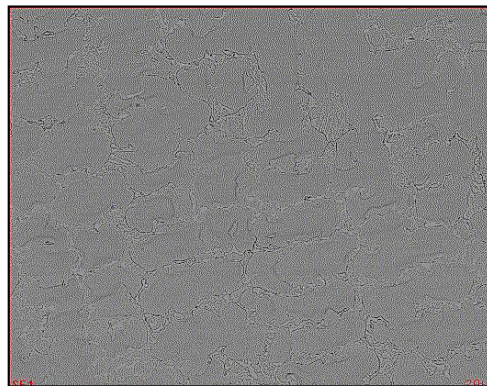
muestra en el inciso b. Además se seleccionó un precipitado para estudiarlo químicamente el cual se observa en la Figura 4.5 (inciso a), el resultado obtenido fue de igual manera que la anterior aleación encontrando los elementos Cr y Mo. A su vez se intentó buscar el elemento boro mas esta técnica no es recomendada para determinar la cantidad exacta dentro de la aleación, de igual forma en el espectro (inciso b) se muestra el resultado obtenido.



a)

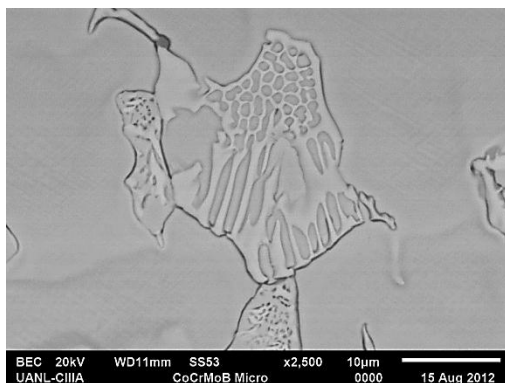


b)

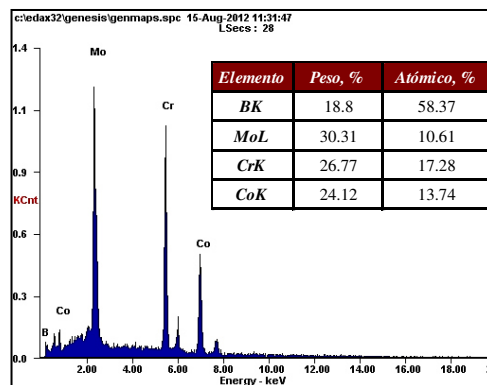


c)

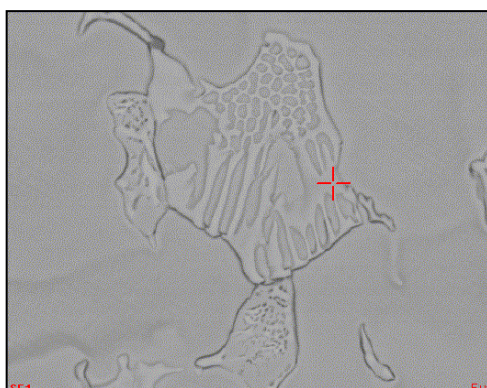
Figura 4.4. a) Micrografía a 500x de la matriz de la aleación de Co-Cr + B₄C, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.



a)



b)



c)

Figura 4.5. a) Micrografía a 2500x de un precipitado, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.

4.3 Caracterización de recubrimientos

Con la finalidad de conocer a detalle la morfología y la composición química de los recubrimientos depositados en las dos aleaciones involucradas en este trabajo, se realizó un análisis por medio de la técnica de *EDS*. En la Figura 4.6 se muestra el espectro de absorción rayos X de un recubrimiento de nitruro de titanio (TiN), en el cual se observa la presencia de Ti y N correspondientes a la formación de este compuesto; es importante destacar que también se observa porosidad en la superficie del recubrimiento. En la Figura 4.7 de igual forma que en la anterior figura, se muestra el recubrimiento de

nitruro de cromo (CrN), en su espectro muestra los elementos Cr y N correspondientes a la formación del compuesto CrN; en comparación con el recubrimiento anterior este compuesto presente una superficie con menos defectos de porosidad.

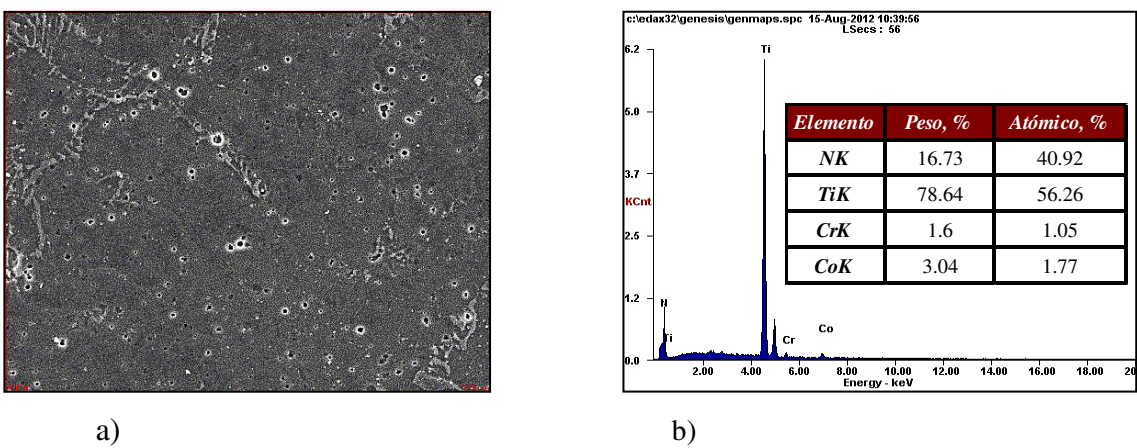


Figura 4.6. a) Espectro de absorción de rayos X, b) zona del análisis.

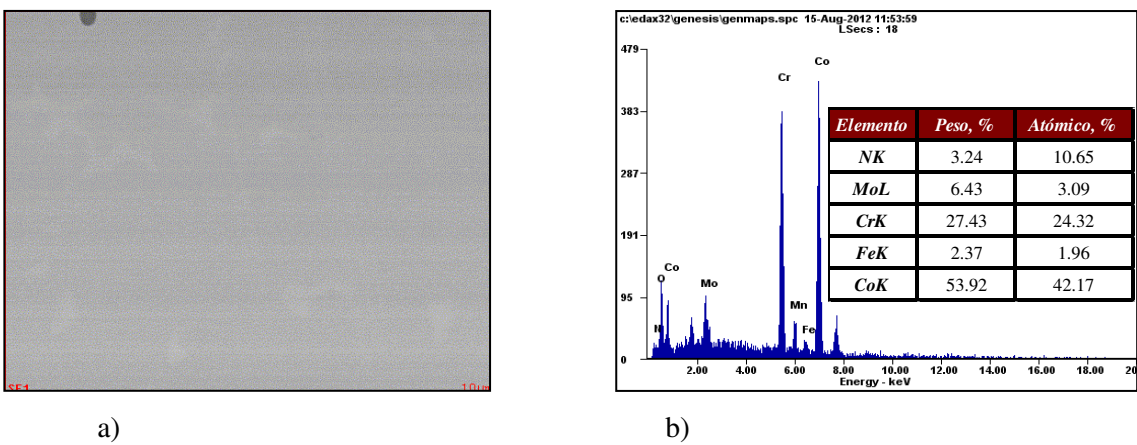


Figura 4.7. a) Espectro de absorción de rayos X, b) zona del análisis.

4.3.1 Pruebas de desgaste (*ball on disc*)

A continuación se muestran los resultados de las pruebas tribológicas con los cuales se obtuvieron los coeficientes de fricción de cada condición del trabajo. La Tabla 4.1 hace referencia a la identificación de las muestras. Los resultados de las muestras I1 - I4 se

observan la Figura 4.8; como se mencionó anteriormente en el capítulo III dichas pruebas se corrieron bajo un peso muerto de 40 N e inmersas en una solución salina llama “*Ringer*”. En la primera corrida (Fig. 4.8) se puede observar que el rango del valor de coeficiente de fricción oscila entre 0.17 y 0.26, siendo la prueba de la muestra I4 (aleación con carburo de boro y recubierta de TiN) la que mostró el mejor desempeño con valores de 0.17 – 0.19 de en la corrida de 300 m; en el mismo ensayo se observó el comportamiento de las muestras I1, I2 y I3, las cuales están hechas de aleación ASTM F75, aleación ASTM F75 con adición de carburo de boro y ASTM F75 recubierta con TiN (base de 2 μ m) respectivamente, estos especímenes mostraron resultados similares entre si con valores que van de 0.21 a 0.26 de coeficiente de fricción. En resumen de la primera corrida, la muestra de ASTM F75 con adición de carburo de boro y recubierta con una base de TiN (I4) fue la que obtuvo el mejor desempeño en esta prueba.

La segunda corrida consta de una prueba de 300 m, en la Figura 4.9 se presenta una gráfica con los resultados del coeficiente de fricción de las muestras I5 – I8 en las cuales destaca la muestra I7 debido a que posee una estabilidad en sus valores de coeficiente de fricción, los cuales oscilan entre 0.14 y 0.18 durante toda el recorrido de la prueba. Caso similar es el de la muestra I8 que presentó un rango de coeficiente de fricción mucho más bajo en comparación de la muestra I7, sus valores se encontraron entre los 0.09 y 0.15 en un alcance de 200 m, a partir de ese momento y hacia el final de la prueba el coeficiente de fricción comenzó incrementarse exponencialmente hasta terminar con un valor de 0.22. El resto de las pruebas también tuvieron un comportamiento exponencial en donde comenzaron con valores de 0.04 terminando con valores de 0.26. En resumen de la segunda corrida, la muestra de ASTM F75 recubierta con TiN más multicapas de TiN/CrN con espesor de 20 nm (I7) fue la que tuvo el mejor desempeño, mientras que la misma condición con espesor de capa de 100 nm fue la que tuvo el peor desempeño de la corrida.

Estas mismas muestras se probaron bajo la condición de 1000 m de recorrido, la Figura 4.10 muestra la gráfica con los resultados del coeficiente de fricción bajo la condición previamente mencionada, los resultados indican que la muestra I11 tiene el mejor

desempeño con valores de coeficiente de fricción que oscilan entre 0.10 – 0.18 mostrando una estabilidad a lo largo de la prueba, también presenta una gran superioridad en la disminución del coeficiente de fricción en comparación con el resto de las condiciones y que todas las pruebas realizadas en el trabajo; el resto de las muestras I9, I10 y I12 tienen resultados similares entre sí, en un rango que va desde 0.08 – 0.28, la muestra I9 presentó un comportamiento tipo rampa en donde en los primeros 200 m tiende a incrementar su coeficiente de fricción de forma exponencial y posterior a eso adquiere una estabilidad alrededor de los 0.30 de coeficiente de fricción, la muestra I12 al igual que la muestra anterior, tienen un comportamiento de incrementar su coeficiente de fricción en los primeros 200 m seguido de una ligera tendencia de irse a la baja. Con lo que respecta a la muestra I10, ésta tiene un comportamiento tipo campana, donde al inicio de la prueba comienza a alzar los valores hasta llegar a una estabilización para terminar yendo hacia abajo. En resumen de la tercera corrida, la muestra de ASTM F75 con TiN de base y con multicapas de TiN/CrN con espesor de 20 nm (I11) fue la que presentó los mejores resultados.

Comparando todas las corridas se pudo observar que las aleaciones Co-Cr y Co-Cr con adición de carburo de boro presentan un comportamiento similar y esperado en base a la información referenciada en el capítulo II. Los resultados de estas mismas aleaciones recubiertas con una base de TiN de 2 μm de espesor presentaron diferencias significativas entre sí, mostrando un mejor desempeño la aleación con adición de carburo de boro, lo anterior puede ser debido a la morfología de la microestructura encontrada en la que se observó una refinación y homogeneidad en la distribución de los precipitados formados por los elementos presentes en la aleación, los cuales generan un efecto de anclaje para la adhesión del recubrimiento a la superficie del sustrato. Para el caso de las muestras con recubrimientos nano estructurados con recorrido de 300 m se encontró que las muestras con espesores de capa de 100 nm fueron las que tuvieron un comportamiento del tipo exponencial en comparación con los espesores de capa de 20 nm que estuvieron mucho más estables y uniformes en sus recorridos, lo anterior concuerda con los resultados de Q. Yang y L. R. Zhao [32] en donde espesores del orden de < 20 nm por capa exhiben un mejor desempeño mecánico en comparación con

espesores mayores al mencionado valor. En la prueba de 1000 m la condición de la aleación ASTM F75 con multicapas de 20 nm se obtuvieron los mejores resultados en comparación con todas las pruebas realizadas de este trabajo.

Tabla 4.2. Identificación de muestras y pruebas de desgaste.

Muestra	Condición	Distancia recorrida en prueba, m	Observaciones
I1	ASTM F75	300	Muestra sin recubrimiento
I2	ASTM F75 + B ₄ C		Muestra con adición de B ₄ C en 1 % en peso
I3	ASTM F75 con base de TiN		Muestra recubierta con una base de TiN de 2 µm
I4	ASTM F75 + B ₄ C con base TiN		
I5	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN		Muestra recubierta con capas de 100 nm cada una
I6	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN		
I7	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN		
I8	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN		
I9	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	1000	Muestra recubierta con capas de 20 nm cada una
I10	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN		
I11	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN		
I12	ASTM F75 + B ₄ C con TiN + TiN/CrN		

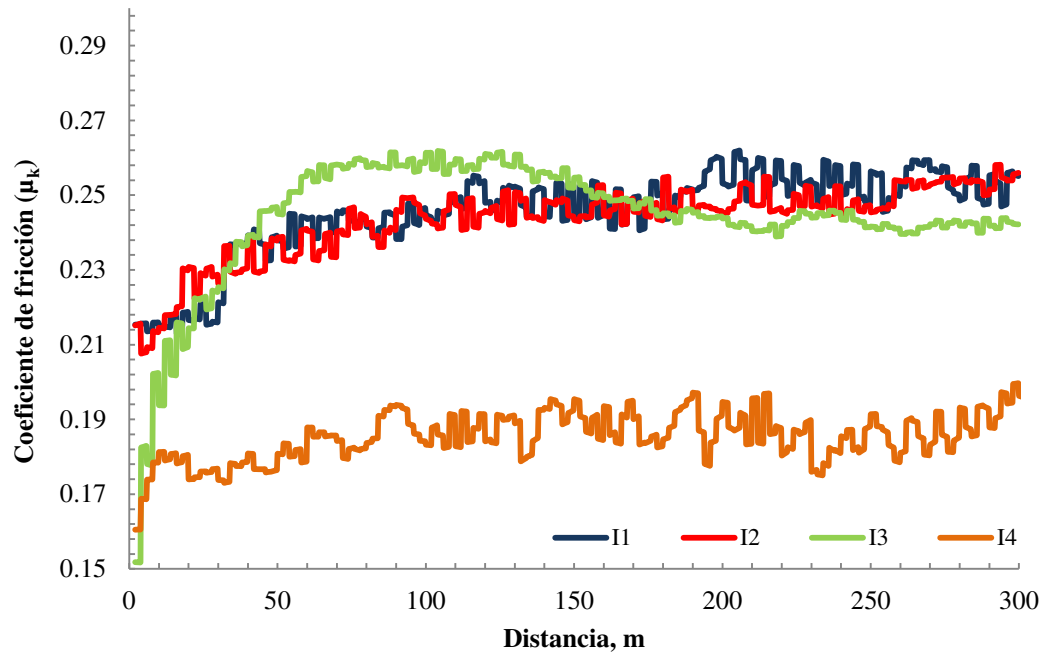


Figura 4.8. Coeficiente de fricción a 300 m (primero corrida).

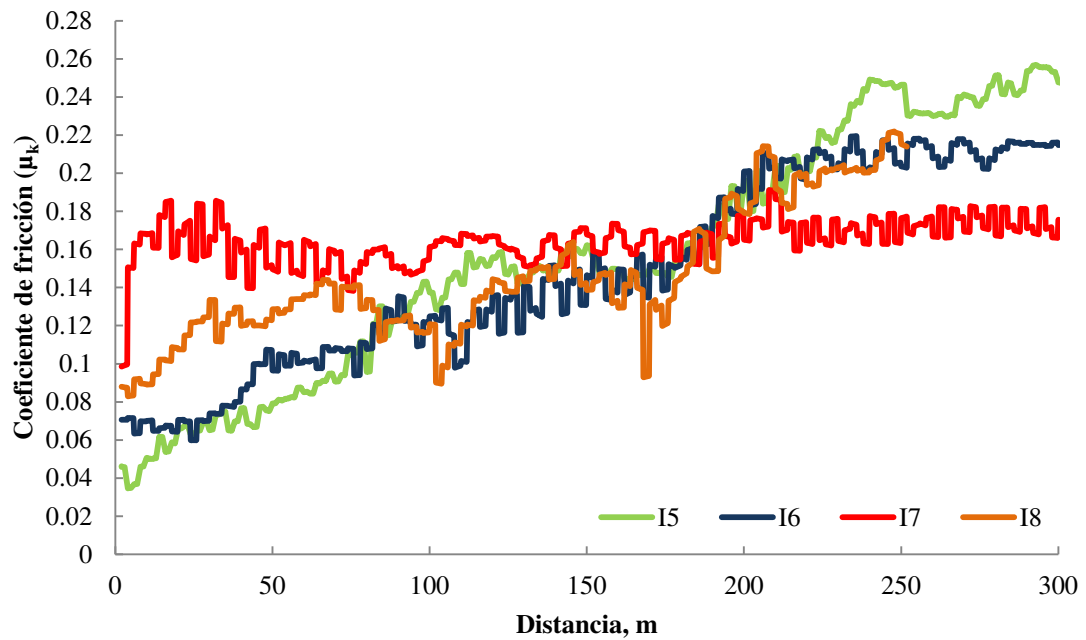


Figura 4.9. Coeficiente de fricción a 300 m (segunda corrida).

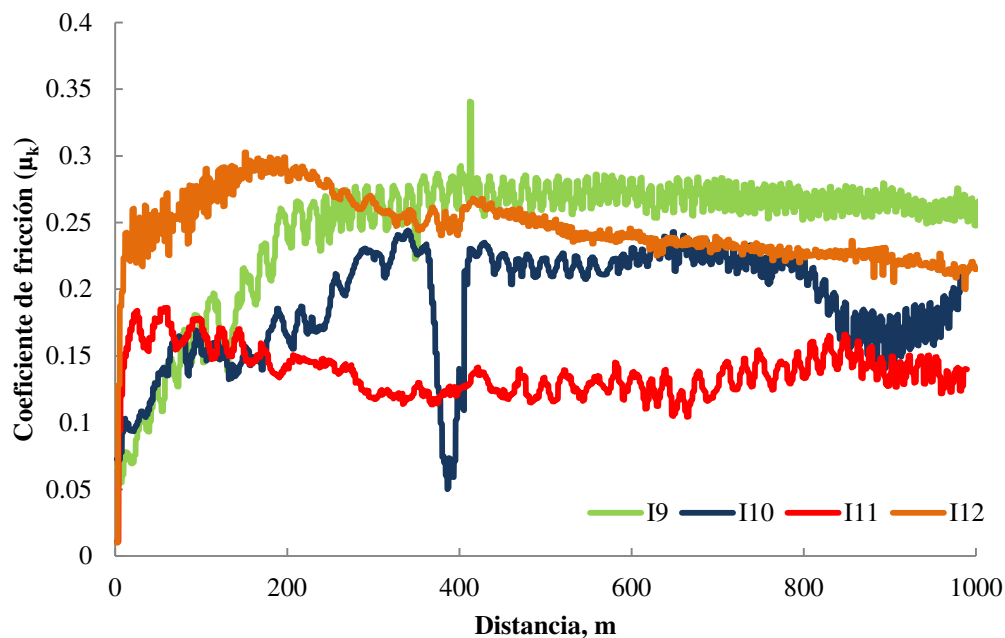


Figura 4.10. Coeficiente de fricción a 1000 m (tercera corrida).

En la Tabla 4.2 se muestra el resumen de resultados del coeficiente de fricción cinético.

Tabla 4.3. Coeficientes de fricción (μ_k) de todas las muestras realizadas.

Muestra	Condición	Distancia recorrida en prueba, m	Rango mínimo y máximo de coeficiente de fricción (μ_k)
I1	ASTM F75	300	0.21 - 0.26
I2	ASTM F75 + B ₄ C		0.22 - 0.26
I3	ASTM F75 con base de TiN (2 μ m)		0.15 - 0.27
I4	ASTM F75 + B ₄ C con base TiN (2 μ m)		0.16 - 0.20

I5	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (100 nm)	300	0.04 - 0.26
I6	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (100 nm)		0.06 - 0.22
I7	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (100 nm)		0.01 - 0.19
I8	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (100 nm)		0.08 - 0.21
I9	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (20 nm)	1000	0.15 - 0-30
I10	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (20 nm)		0.10 - 0.24
I11	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (20 nm)		0.10 - 0.18
I12	ASTM F75 + B ₄ C con TiN + TiN/CrN (20 nm)		0.10 - 0.28

Continuación de Tabla 4.2.

4.3.2 Caracterización por microscopía de las pruebas de desgaste (*ball on disc*)

Todas las pruebas fueron analizadas por microscopía óptica y electrónica de barrido; en esta sección sólo se muestran los resultados más relevantes de ambas técnicas de microscopía, el resto de ellas se pueden encontrar en el anexo A. En la Tabla 4.3 se muestran las mediciones del ancho de cada huella de desgaste producida en la prueba correspondiente a cada condición, esta medición se logró gracias a un equipo analizador de imágenes el cual cuenta con la opción de realizar mediciones de longitudes, áreas, ángulos entre otras opciones, además en la misma tabla se recuerda la identificación cada muestra. En la Figura 4.11 se muestran las imágenes de cada una de las mediciones tomadas del ancho de las huellas generadas en la prueba de desgaste; el inciso a corresponde a la muestra M1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12. De acuerdo con la Tabla 4.3 la muestra I4 fue la que obtuvo menor ancho de

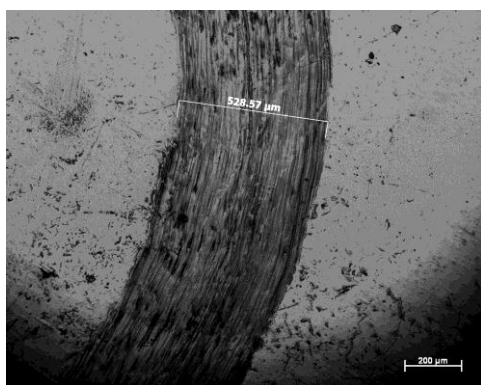
huella en el recorrido de 300 m, esto puede deberse al anclaje físico existente entre la interfase del sustrato y la base de TiN, recordemos que la adición del carburo de boro en la aleación tuvo el efecto de incrementar la precipitación de compuestos en la microestructura del metal, esto se ve reflejado en que el recubrimiento resista a la formación de grietas en la orilla de la huella del balín de desgaste y que la misma no se haga más ancha conforme avance la prueba. Para el caso de los recubrimientos nano estructurados de 100 nm por capa, se pudo observar que las muestras I5 y I7 las cuales no contienen carburo de boro fueron las que tuvieron un ligero pero mejor desempeño que las muestras con adición de carburo de boro (I6 y I8) tanto en los recorridos de 300 y 1000 m, comparando los resultados anteriores con los recubrimientos de 20 nm por capa, éstos últimos sólo resistieron con un buen desempeño en la prueba de 300 m, mientras que en la condición de 1000 m estas mismas tuvieron el ancho de huella más grande en comparación con todas las muestras y pruebas realizadas; esto se puede deber a que en la teoría de “*superlattice*” la cual menciona que a menor espesor de capa más es la resistencia mecánica que adquiere el material, pero a consecuencia de lo anterior la fragilidad aumenta considerablemente; también en esta condición se pudo observar que hubo desprendimiento del recubrimiento y por consiguiente una huella mucho más ancha.

Tabla 4.4. Resumen de medición de ancho de huella de desgaste a 300 y 1000 m de recorrido.

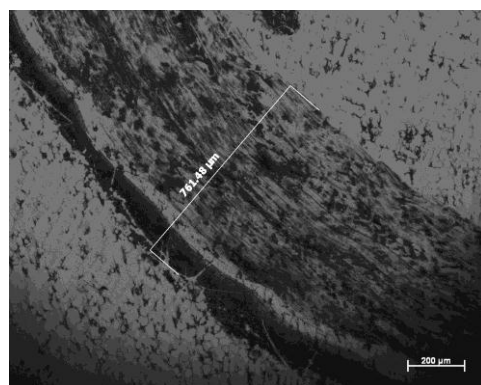
Muestra	Condición	Ancho de huella de desgaste, μm	Observaciones
I1	ASTM F75	528.57	Huella en 300 m
I2	ASTM F75 + B ₄ C	761.48	Huella en 300 m
I3	ASTM F75 con base de TiN	685.41	Huella en 300 m
I4	ASTM F75 + B ₄ C con base TiN	392.21	Huella en 300 m

I5	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	428	Capa 100 nm en huella de 300 m
I6	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	602.94	Capa 100 nm en huella de 300 m
I7	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	628.41	Capa 100 nm en huella de 1000 m
I8	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	753.73	Capa 100 nm en huella de 1000 m
I9	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	737.36	Capa 20 nm en huella de 300 m
I10	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	604.15	Capa 20 nm en huella de 300 m
I11	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN	1881.92	Capa 20 nm en huella de 1000 m
I12	ASTM F75 + B ₄ C con TiN + TiN/CrN	1018.29	Capa 20 nm en huella de 1000 m

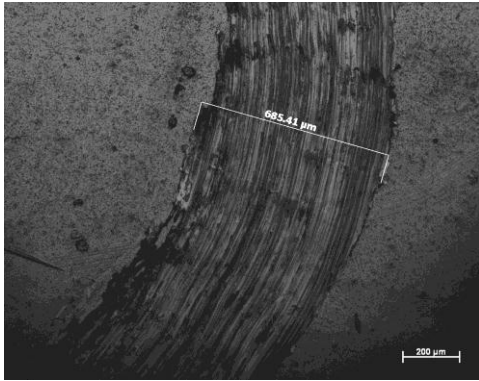
Continuación de Tabla 4.3.



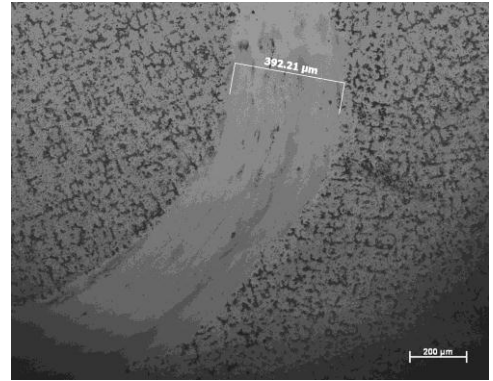
a)



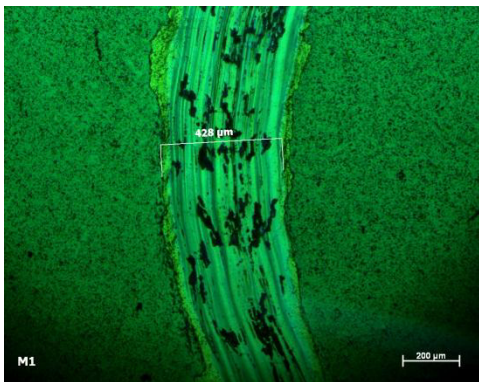
b)



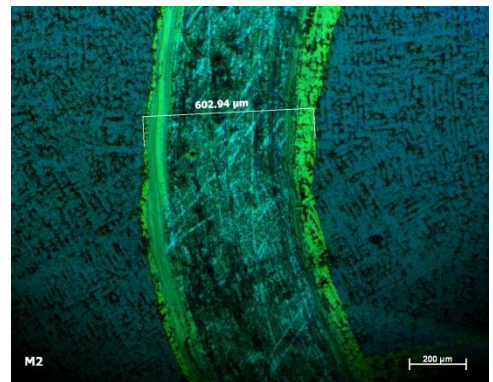
c)



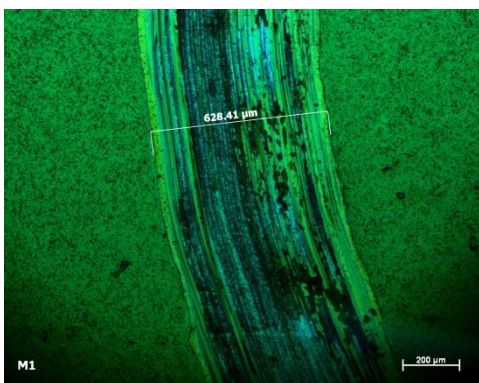
d)



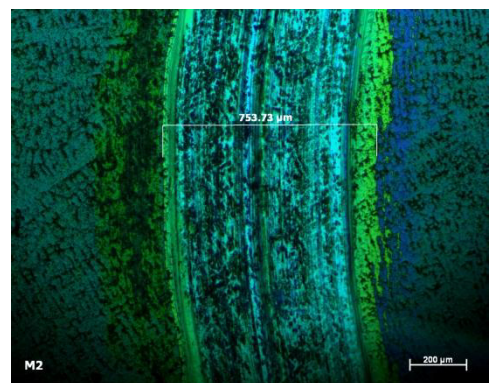
e)



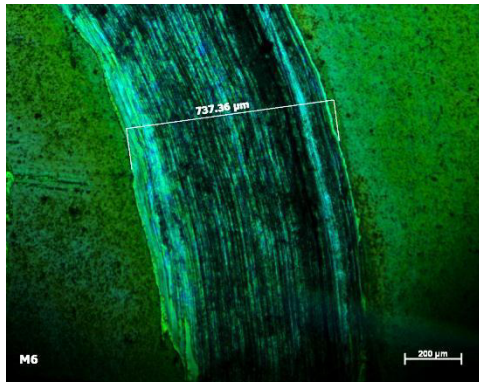
f)



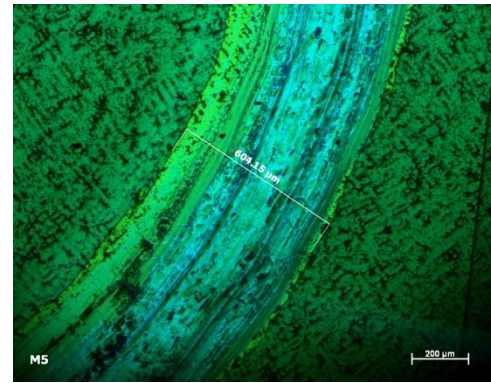
g)



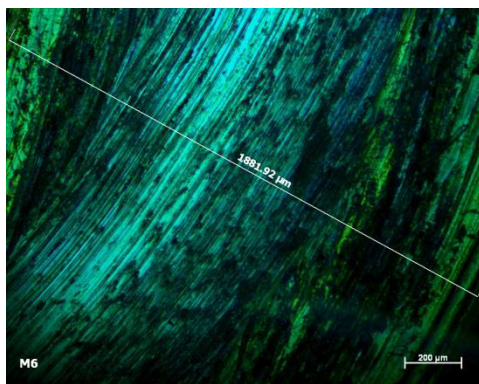
h)



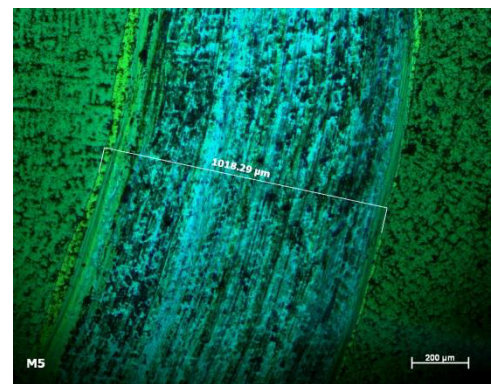
i)



j)



k)



l)

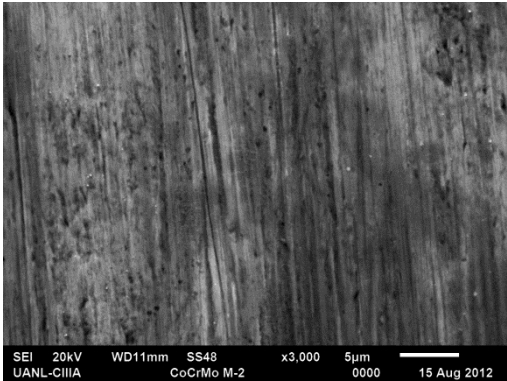
Figura 4.11. Medición de ancho de huella en prueba de desgaste, a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12.

Como ya se había mencionado, las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido por lo que a continuación se describen las micrografías con los mecanismos de desgaste observados para cada una de las condiciones, cabe mencionar que se seleccionaron las mejores imágenes para este capítulo y el resto de ellas se pueden encontrar en el anexo B.

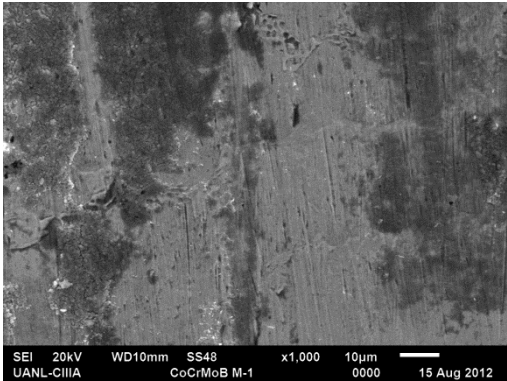
En la Figura 4.12 se plasman las imágenes obtenidas en el MEB en las cuales se analizan y se observa detenidamente el tipo de mecanismo de desgaste presente para cada condición. En las muestras I1 (inciso a) y I2 (inciso b) que son las condiciones sin recubrir se puede observar que ambas tienen un diferente mecanismo de desgaste, la

imagen del inciso a presenta un desgaste del tipo abrasivo, mientras que la b es del tipo adhesivo con desprendimiento de material además de presentar ciertas líneas correspondientes a desgaste abrasivo. En la muestra I3 (inciso c) las líneas de abrasión o surcos son muy notorios por lo que el desgaste abrasivo predomina en esta condición, para la muestra I4 (inciso d) el desgaste fue totalmente adhesivo con la peculiaridad de que no se observa desprendimiento de material alguno. En la muestra I5 (inciso e) se observa descascare del recubrimiento y quedan expuestos tanto el recubrimiento base y el sustrato, predominando el desgaste abrasivo, además se alcanza a identificar donde el material fue desplazado hacia las orillas por donde el balón abría su camino durante la prueba. El daño en la muestra I6 (inciso f) es más que evidente donde existió gran desprendimiento de material perteneciente al sustrato, ambas muestras I5 y I6 cuentan con capas de 100 nm con un recorrido de 300 m; la muestra I5 visualmente tiene mejor resistencia en comparación con la muestra I6. Las condiciones descritas previamente pero en el recorrido de 1000 m corresponden a las muestras I7 (inciso g) y I8 (inciso h), ambos casos corresponden a desgaste abrasivo, cabe mencionar que el balón llegó a tocar el sustrato. En resumen de éste par, no existe gran diferencia entre ambas muestras. Entrando con los recubrimientos de 20 nm por capa en la prueba de 300 m, las muestras correspondientes a esta condición son la I9 (inciso i) y I10 (inciso j) las cuales ambas presentan desgaste adhesivo puro, sólo que la muestra I9 presentó desprendimiento de material como tipo descascare del recubrimiento, por otro lado la muestra I10 en el ancho de la huella presenta pliegues u olas lo cual se logra identificar como material acumulado por el desplazamiento del balón. Esta misma condición pero en el recorrido de 1000 m corresponden a las muestras I11 (inciso k) y I12 (inciso l), aquí el desgaste esta combinado entre adhesivo y abrasivo dada la distancia del recorrido, es importante resaltar que la muestra I11 tuvo gran desprendimiento del recubrimiento tanto a 300 m como a 1000 m en donde la ruptura del recubrimiento es totalmente evidente, lo anterior puede deberse a la alta dureza del recubrimiento que es propenso a fracturarse por la fragilidad del mismo. Todas las muestras a excepción de la I5 y I7 conservaron gran parte del recubrimiento, evitando que el balón dañara al sustrato o material base. En las condiciones de 100 nm por espesor de capa, los mejores resultados o el menor desgaste detectado fue en las muestras I5 y I7; en las condiciones de 20 nm los mejores resultados

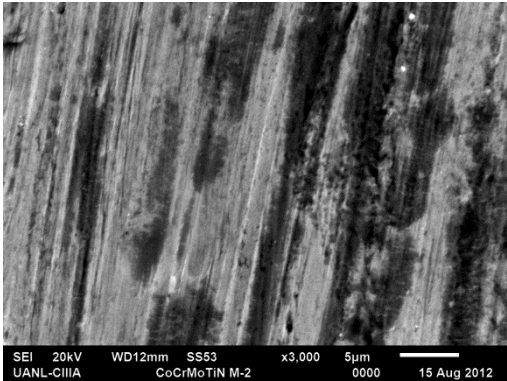
tanto a 300 y 1000 m fueron las muestras con adición de carburo de boro (I10 y I12) en las cuales predominó el desgaste adhesivo y no se observó el desprendimiento del recubrimiento.



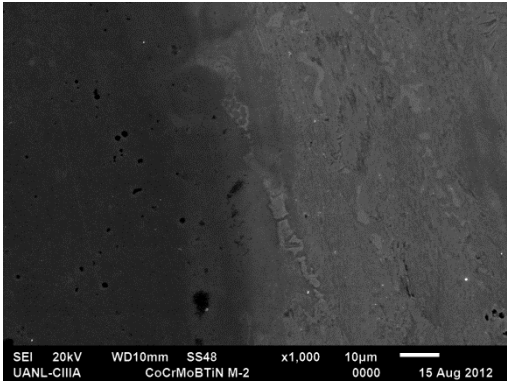
a)



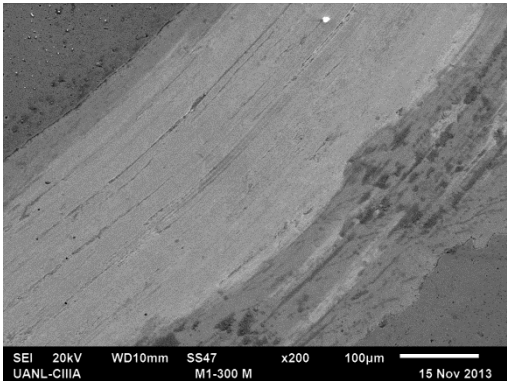
b)



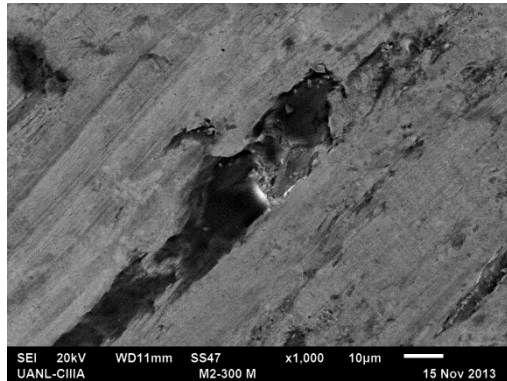
c)



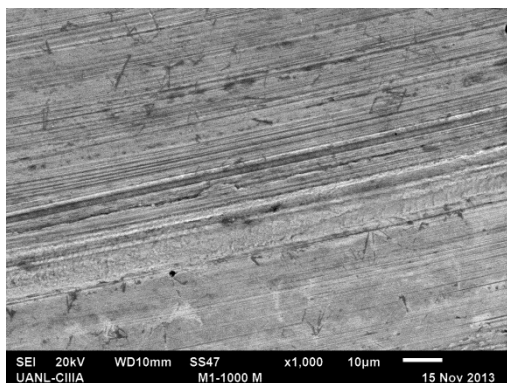
d)



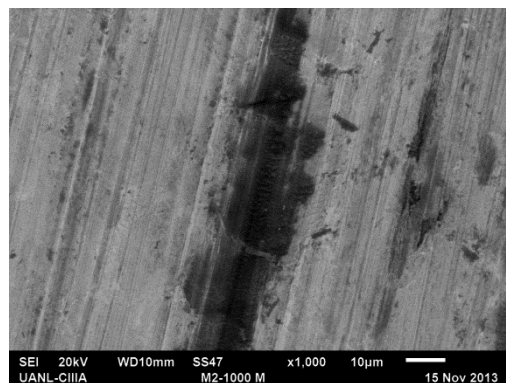
e)



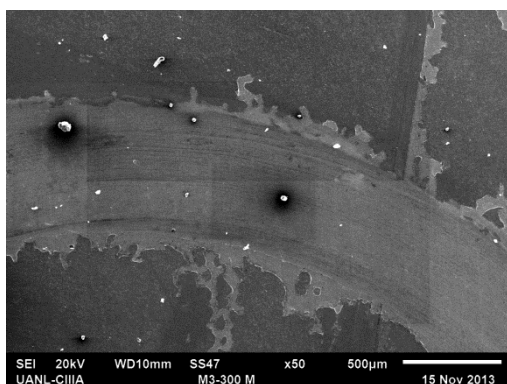
f)



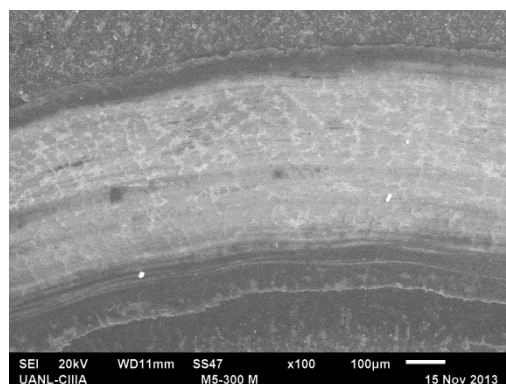
g)



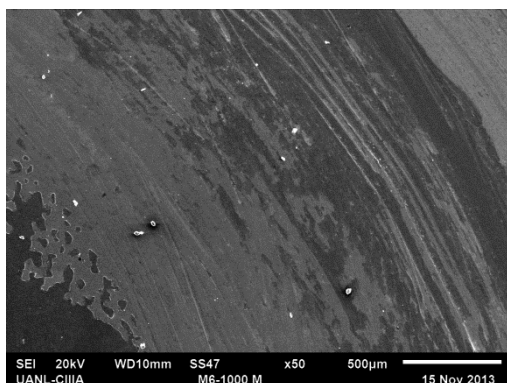
h)



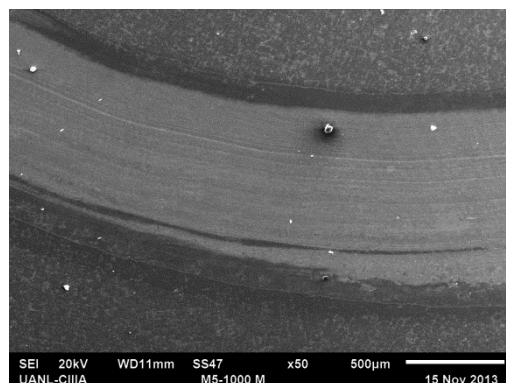
i)



j)



k)



l)

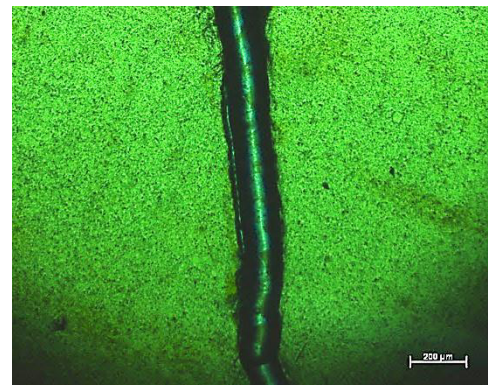
Figura 4.12. Micrografías de las huellas de desgaste obtenidas por el MEB para cada condición de prueba; a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12.

4.3.3 Prueba de adherencia (*scratch test*)

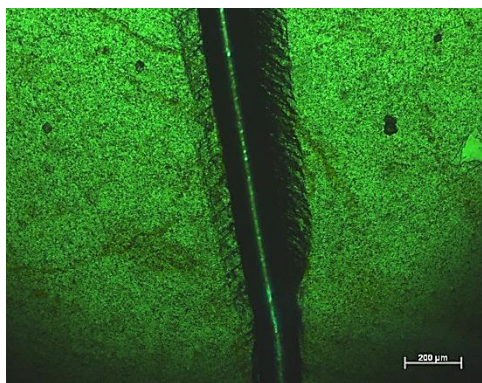
La prueba de adherencia se realizó a todas las muestras recubiertas con la finalidad de obtener información clara del anclaje existente entre el recubrimiento y el sustrato o entre las interfases de las multicapas. En la Figura 3.6 del capítulo III, se muestra la representación esquemática de la prueba de adherencia y los parámetros de la misma. A continuación se muestran las micrografías correspondientes a los resultados de dichas pruebas. En la Figura 4.13 se presenta la muestra I3 en donde el inciso a es el inicio de la rasgadura y el inciso e es el final del recorrido, es importante recordar que la carga inicial fue de 20 N y cada 1 mm se incrementaron 10 N hasta llegar a 70 N, la imagen del inciso f es la zona de mayor desgaste encontrado. En esta muestra a partir de los 40 N (inciso c) de carga se comienza a formar un agrietamiento en la orilla del surco realizado por el indentador, esto indica la carga crítica en la que la muestra comienza a ceder de manera considerable, es importante mencionar que no se observa desprendimiento del recubrimiento (TiN) a lo largo de todo el surco correlacionándolo con menor fricción y desgaste de la muestra.



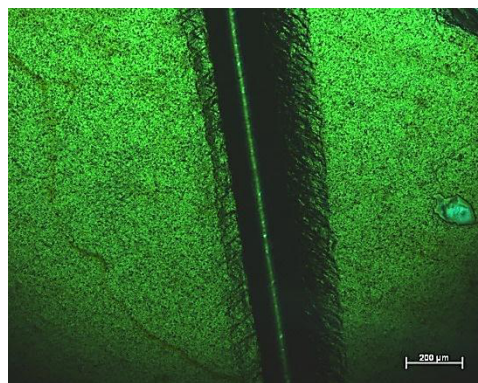
a)



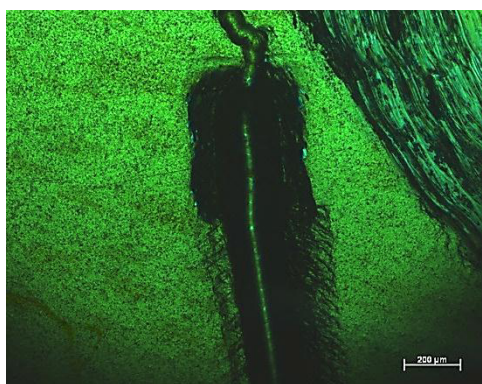
b)



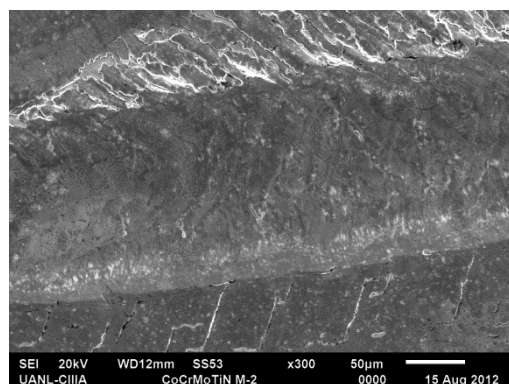
c)



d)



e)



f)

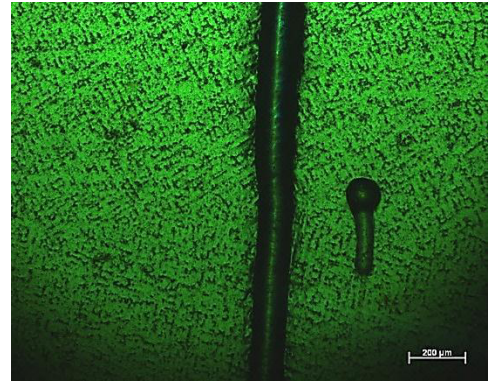
Figura 4.13. Imágenes de la muestra I3 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.

Los resultados de la muestra I4 la cual es la aleación con adición de carburo de boro se colocan en la Figura 4.14 en la cual se observa el recorrido en la prueba de adherencia. La integridad del recubrimiento se mantiene a lo largo del surco por lo que el resultado es exitoso, además de que no existe evidencia de desprendimiento de material proveniente del recubrimiento. Al revisar la muestra en el microscopio electrónico de barrido se logró observar que la orilla del surco presenta una especie de plasta de material acumulado con ligero agrietamiento en su superficie, aun así comparado el resultado con la muestra anterior, ésta última presenta superioridad respecto a la muestra I3. Lo anterior puede ser debido a la adición de carburo de boro, el cual como ya se ha mencionado, éste elemento promueve la generación de precipitados finos que ayudan a

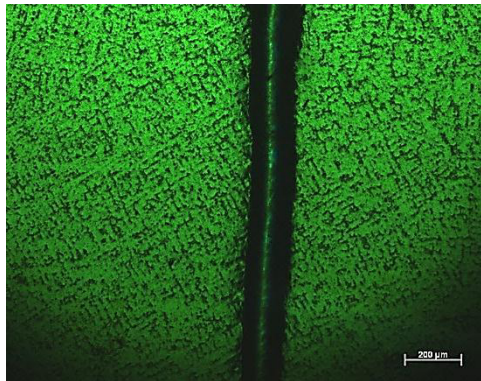
generar un anclaje mucho más fuerte en la interfase del sustrato y la base del recubrimiento de TiN.



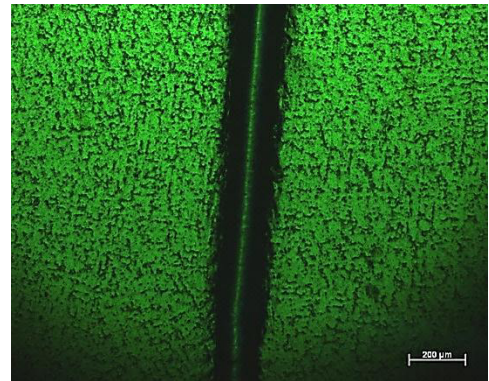
a)



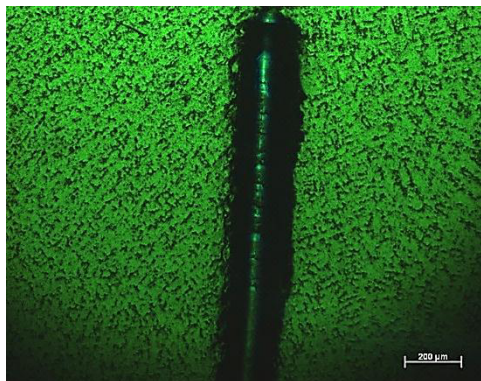
b)



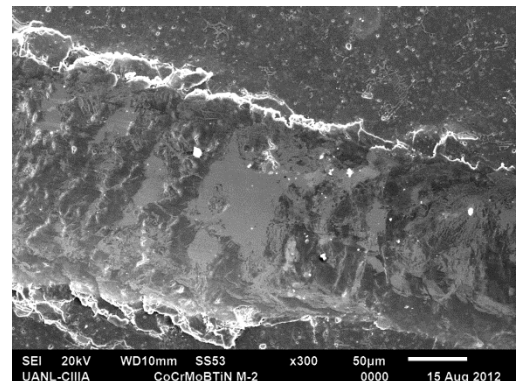
c)



d)



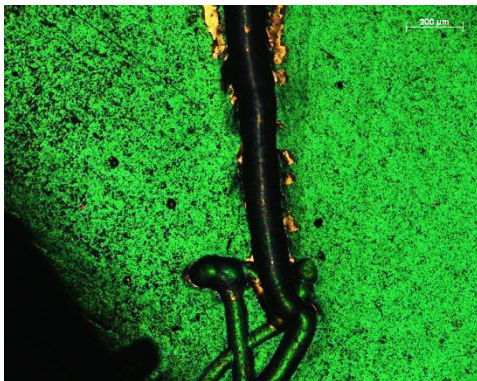
e)



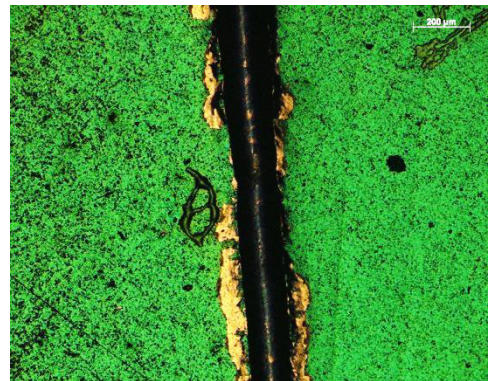
f)

Figura 4.14. Imágenes de la muestra I4 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.

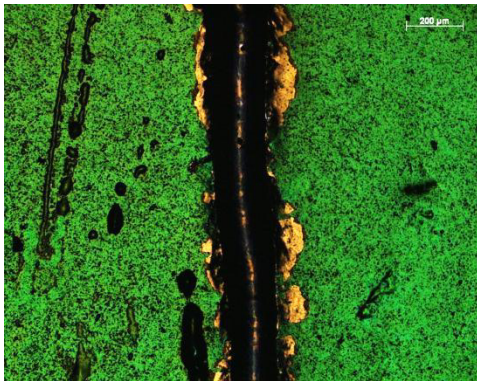
En seguida se presentan los resultados de las muestras con recubrimientos nano estructurados. En la Figura 4.15 se exhiben las micrografías de la muestra I5 el cual tiene un espesor de capa de 100 nm y la aleación no contiene carburo de boro. Al iniciar el surco se pudo observar que desde el comienzo el material se desprende (20 N de carga), en la imagen del inciso d se aprecia como el material presenta grietas semicirculares las cuales comparándolas con la Figura 2.20 (capítulo II) este tipo de agrietamiento es típico de los recubrimientos TiN/CrN. En la imagen obtenida por el MEB se ve claramente el desprendimiento del recubrimiento además de la iniciación de grietas en el surco.



a)



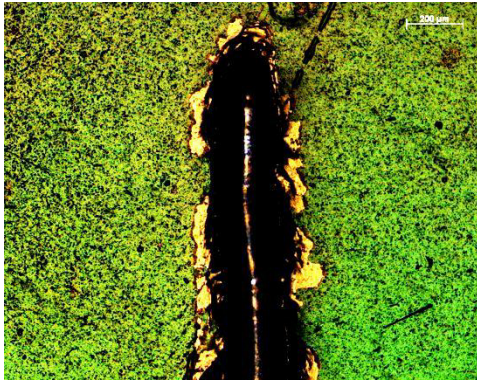
b)



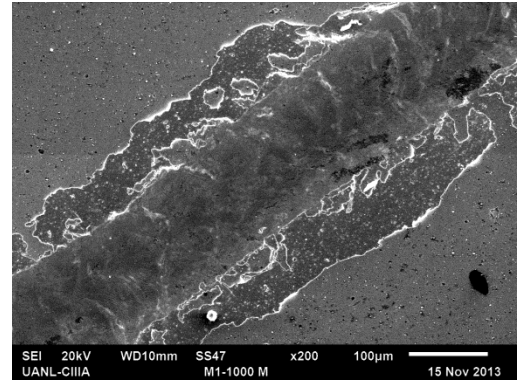
c)



d)



e)



f)

Figura 4.15. Imágenes de la muestra I5 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.

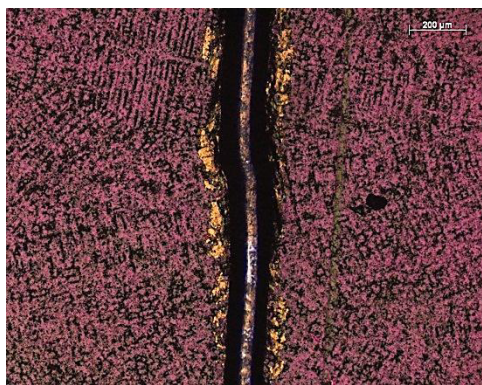
La muestra con adición de carburo de boro y con 100 nm de espesor por capa se exhibe en la Figura 4.16 y es identificada como I6. Los resultados de la prueba de adherencia se observan con un agrietamiento conservador o mínimo en comparación de la muestra I5, la iniciación del desprendimiento surge a los 30 N de carga y se mantiene hasta el final de la aplicación de la carga, lo cual habla de una buena resistencia y uniformidad a través del incremento de la carga, en la imagen del inciso f se puede apreciar la micrografía de la zona de mayor daño en donde las grietas se presentan en el centro del surco y el desprendimiento del recubrimiento es conservador.



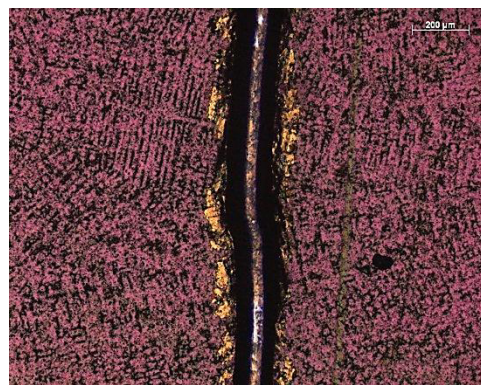
a)



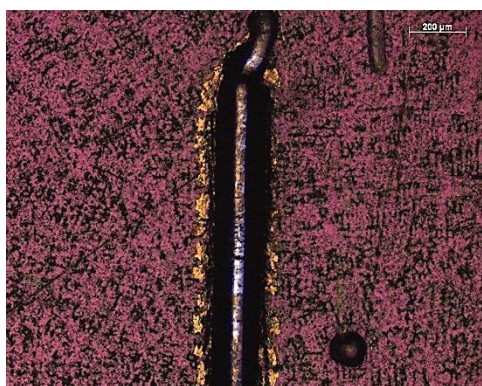
b)



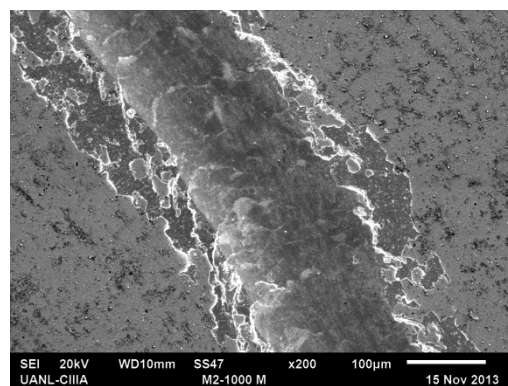
c)



d)



e)



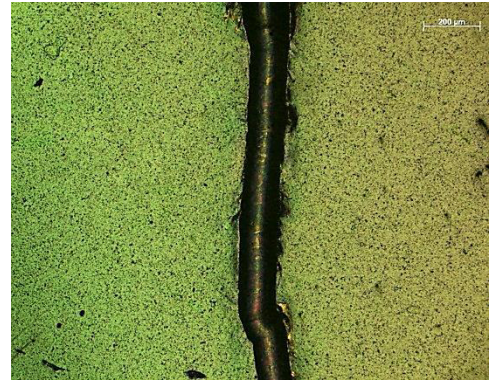
f)

Figura 4.16. Imágenes de la muestra I6 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.

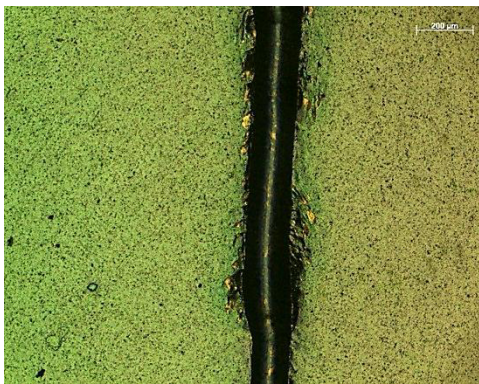
Pasando a los recubrimientos de 20 nm de espesor por capa, en la Figura 4.17 se presentan los resultados de la muestra I11 la cual es la aleación ASTM F75, al inicio de la prueba se observa que tiene buena resistencia, mas sin embargo a los 40 N de carga se comienza a presentar un ensanchamiento considerable del surco acompañado de un ligero desprendimiento de material de TiN/CrN, esto último se puede considerar no significativo; alrededor de los 60 N y al final de la prueba se observan grietas en la orilla del surco (inciso c y d), lo anterior se aprecia mucho mejor en la imagen del inciso f, en donde dichas grietas van creciendo y aumentando su tamaño en dirección perpendicular a la aplicación de la carga y conforme la prueba avanza.



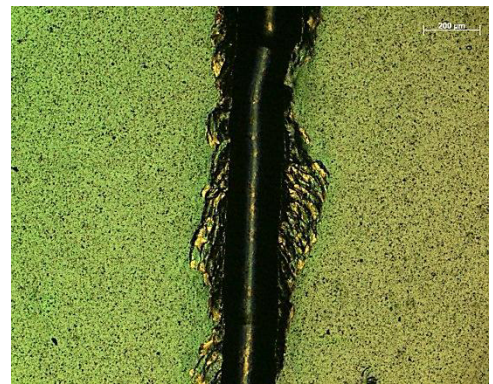
a)



b)



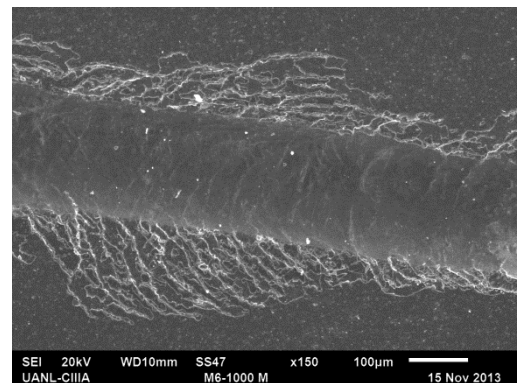
c)



d)



e)



f)

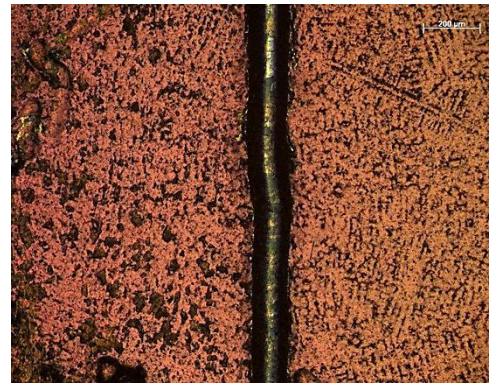
Figura 4.17. Imágenes de la muestra I11 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.

Comparando la muestra anterior con la I12 (ver Figura 4.18), es evidente que a lo largo de toda la prueba el recubrimiento queda intacto y no existe desprendimiento del mismo, caso contrario de la muestra I11 en donde existen zonas con con daño mecánico, por otro lado la muestra I12 mantiene el ancho del surco casi del mismo tamaño durante todo el ensayo, por lo tanto no existe aparente crecimiento del mismo; el daño más severo se observa en el inciso f de la Figura 4.18 en donde se puede apreciar desprecimiento del recubrimiento de forma leve pero sin agrietamiento en el surco. Como ya se ha mencionado antes, todo indica que el mejoramiento de la resistencia en las muestras que contienen carburo de boro en la prueba de adherencia es debido a la formación de precipitados aunado al efecto “*superlattice*” o súper red el cual se ha comprobado que al disminuir considerablemente el espesor de capa (orden de los 20 nm) existe un incremento en las propiedades mecánicas del recubrimiento y de los materiales.

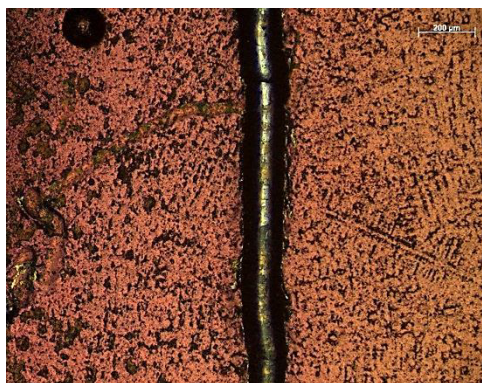
El resumen de resultados de la prueba de adherencia se muestra en la Tabla 4.4, donde las muestras I4 y I12 (ambas con adición de B_4C) se pueden considerar como pruebas satisfactorias dado que no existe evidencia de desprendimiento de material, ni ensanchamiento del surco, además de no encontrar agrietamiento severo en la prueba.



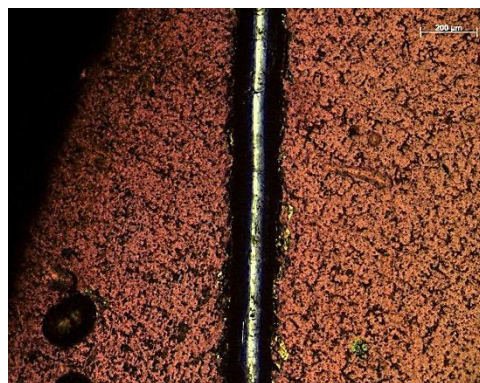
a)



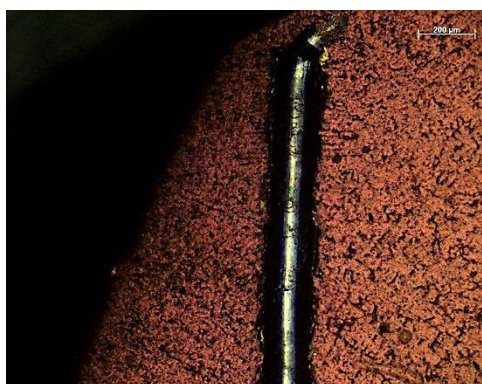
b)



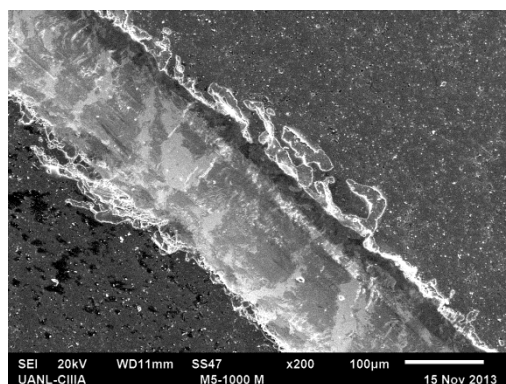
c)



d)



e)



f)

Figura 4.18. Imágenes de la muestra I12 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.

Tabla 4.5. Resumen de resultados en la prueba de adherencia.

Muestra	Condición	Carga crítica, N	Observaciones
I3	ASTM F75 con base de TiN	40	No hay desprendimiento de material, la carga crítica es por ensanchamiento del surco
I4	ASTM F75 + B ₄ C con base TiN	--	Prueba satisfactoria

I5	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (100 nm)	20	El material se desprende desde el inicio de la prueba, presencia de grietas semicirculares
I6	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (100 nm)	30	Desprendimiento de material conservador
I11	ASTM F75 con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (20 nm)	40	No hay desprendimiento de material, la carga crítica es por ensanchamiento del surco
I12	ASTM F75 + B ₄ C con base de TiN + multicapas de TiN/CrN (20 nm)	--	Prueba satisfactoria

Continuación de Tabla 4.4.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la caracterización y comparación de dos aleaciones base cobalto recubiertas con TiN y multicapas de TiN/CrN. De acuerdo al análisis y discusión de resultados (capítulo anterior) se deducen las siguientes conclusiones de esta investigación.

1. En la microestructura de ambas aleaciones se notó una gran diferencia significativa en la formación de precipitados, la aleación Co-Cr con adición de B_4C presenta una matriz más saturada, refinada y homogénea en comparación con la aleación Co-Cr. Este par de elementos (B y C) se conocen como agentes que promueven la precipitación y el refinamiento de las aleaciones, por lo que la diferencia microestructural encontrada en las aleaciones estudiadas se debe a la adición del compuesto B_4C .
2. En la caracterización de los recubrimientos se comprobó que los compuestos de TiN y CrN se lograron formar, esto se demostró con los resultados obtenidos en el análisis *EDS* para cada una de las condiciones estudiadas, los elementos que conformar los mencionados compuestos se pudieron observar en el espectro de absorción de rayos X con la evidencia de los picos de Ti, N y Cr.
3. En la prueba de desgaste (*ball on disc*) a 300 m de distancia la muestra de Co-Cr con adición de B_4C y con base de 2 μm de TiN (I4) junto con la muestra

Co-Cr con base de 2 μm de TiN y multicapas de TiN/CrN de 100 nm de espesor (I7), fueron las que obtuvieron los mejores resultados hablando del coeficiente de fricción. Para la prueba de 1000 m de distancia la muestra de Co-Cr con base de 2 μm de TiN y multicapas de TiN/CrN de 20 nm de espesor (I11) fue la que mostró una mejor respuesta en comparación con todas las pruebas realizadas; el resto de las pruebas tuvieron un comportamiento ordinario y dentro de los rangos esperados.

4. En las mediciones del ancho de huella de desgaste se observó que conforme la distancia de la prueba se incrementaba y el espesor del recubrimiento era menor, el ancho de la huella aumentaba su tamaño, además los mecanismos de desgaste observados en las muestras fueron adhesivo y abrasivo, también se comprobó que no existe una tendencia, patrón o predicción en el tipo de mecanismo de desgaste para cada condición probada.
5. En la prueba de adherencia las muestras I4 (Co-Cr + B₄C con base de 2 μm TiN) y I12 (Co-Cr + B₄C con base de 2 μm de TiN y multicapas de TiN/CrN de 20 nm) ambas muestras con contenido de B₄C, fueron pruebas satisfactorias donde no existió remoción o desprendimiento de material del recubrimiento a simple vista ni hasta magnificaciones de 200 aumentos; además no hay carga crítica aparente. La adición B₄C en la aleación Co-Cr propicia una mejor la adhesión sustrato – recubrimiento, lo anterior se debe a la formación de precipitados en la matriz lo cual produce una mayor resistencia al esfuerzo cortante de la rasgadura. También se pudo observar que las muestras con 20 nm de espesor de capa mostraron una muy buena resistencia de adhesión; confirmando la teoría de las súper redes (*superlattice*) la cual exhiben un mejoramiento de las propiedades mecánicas para ciertas condiciones.
6. De acuerdo con las pruebas realizadas en el presente trabajo y los resultados obtenidos se puede deducir que la adición de B₄C tiene un efecto significativo y favorable para el mejoramiento de las propiedades de adhesión en recubrimientos de una aleación Co-Cr.

5.2 Recomendaciones

A continuación se enlistan algunas pruebas o rutas de estudio que podrían engrandecer y enriquecer el tema para futuras investigaciones.

1. Para conocer a profundidad la estequiometría de los recubrimientos duros formados, es necesario realizar un análisis de difracción de rayos X, esto permitirá detectar si hay diferencias entre los recubrimientos fabricados y asegurar que la repetitividad del proceso se lleve a cabo.
2. Hacer un análisis del crecimiento y arreglo de las multicapas, para esto es necesario cortar una muestra de forma perpendicular al diámetro y caracterizarla en el MEB. Lo anterior permitirá visualizar la forma en que las capas se van integrando entre sí.
3. Realizar un análisis en el microscopio óptico con focal o con microscopía de fuerza atómica para cuantificar el daño posterior a la prueba de desgaste.
4. Ejecutar una prueba de nanoindentación y caracterizar la dureza de cada recubrimiento bajo las distintas condiciones del trabajo mostrado.
5. Realizar una investigación de estos nano recubrimientos a una escala mayor; como por ejemplo en prótesis de cadera y/o rodilla (simuladores) para realizar su caracterización y evaluación en servicio a desgaste (caracterización tribológica).

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Kamachi M., Sridhar T., Baldev Raj. *"Corrosion of bio implants"*, Sadhana, 2003, 601 – 637.
- [2]. Gradzka-Dahlke M., Dabrowski J.R., Dabrowski B. *"Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co-Cr alloy"*, 2008, pp. 199 – 205.
- [3]. Hübler R., Cozza A., Marcondes T.L., Souza R.B., Fiori F.F. *"Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films"*, 2001, pp. 1078 – 1083.
- [4]. Braic M., Balaceanu M., Braic V., Vladescu A., Pavelescu G., Albuлесcu M. *"Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings"*, 2005, pp. 1014 – 1017.
- [5]. Aesculap, *"Implant systems"*, 2009.
- [6]. J. R. Davis. *"Nickel, cobalt and their alloys"*, ASM international, 2000 pp. 362 – 395.
- [7]. Dourandish M., Godlinski D. *"Sintering of biocompatible P/M Co-Cr alloy (F75) for fabrication of porosity-graded composite structures"*, 2008, pp. 338 – 346.
- [8]. Menezes, R., Adams, J. *"ASM Handbook Vol. 2: Properties and selection nonferrous alloys"*, 1992, pp. 1404 – 1424.
- [9]. Bellefontaine G. *"The corrosion of CoCrMo alloys of biomedical applications"*, 2010, pp. 9 – 13.
- [10]. Arcam EBM system, *"ASTM F75 CoCr Alloy"*.
- [11]. Díaz del Castillo F. *"Lecturas de ingeniería 2: tribología: fricción, desgaste y lubricación"*, 2007.
- [12]. Fitzgerald R., Kaufer H., Malkani A. *"Ortopedia"*, Vol. 1, 2004.
- [13]. Chávez F. *"La tribología: ciencia y técnica para el mantenimiento"*, 2002.
- [14]. http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052_03.pdf.
- [15]. Badel T., Keros J., Komar D. *"Clinical and tribological view on tooth wear"*, 2007.
- [16]. Kopeliovich D. *"Mechanism of wear"*, 2011.
- [17]. Kalpakjian S., Schmid S. *"Manufactura, ingeniería y tecnología"*, 2002, 1152 pp.

- [18]. http://www.werkomed.co.za/?page_id=232.
- [19]. Ovid'ko I. *"Defects and deformation mechanisms in nanostructured coatings"*, 2006, pp. 78 – 108.
- [20]. Harish C.B., Rajam K.S., *"Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive d.c. magnetron sputtering"*, Bull Mater, 26, 2003 pp. 233 - 237.
- [21]. Chheng-Yuh S., Chheng-Tang P. *"Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nanomultilayer deposited by unbalanced magnetron sputter process"*, 2008, pp. 657 – 660.
- [22]. Nordin M., Larsson M., Hogmark S. *"Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN"*, 1999, pp. 221 – 225.
- [23]. Gale W., Totemeier T. *"Smithells metals reference book"*, 2003.
- [24]. Lara G., Castañeda S. *"Causas de remplazo total de rodilla fallido"*, 2009, pp. 98 – 100.
- [25]. <http://www.protesisderodilla.org/>.
- [26]. Deroche P. *"History, evolution of concepts, various current prostheses"*, 2008, pp. 159 – 181.
- [27]. Fontana R. *"Hard coating physical vapour deposition process extend life of medical devices"*, 2005.
- [28]. Bedolla Y. *"Comportamiento tribológico de una aleación Co-Cr-C con microestructuras modificadas por tratamientos térmicos"*, 2009, pp. 18 – 33.
- [29]. ASTM F 2496, *"Standard practice for determining the scratch hardness and scrape adhesion of prints and coatings"*, 2005.
- [30]. Hernández M. *"Fases intermetálicas ASTM F75 para prótesis"*, 2001.
- [31]. M. Alvarez-Vera, J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, *"A study of the wear performance in a hip simulator of a metal-metal Co-Cr alloy with different boron addition"*, Wear 301 (2013) 175–181.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Expansión térmica lineal del cobalto	6
Figura 2.2. Creación de la fuerza de fricción Fe	9
Figura 2.3. Fuerza de fricción máxima Fe máx.	9
Figura 2.4. Fuerza de fricción cinética F_k	10
Figura 2.5. a) Desgaste abrasivo del tipo dos cuerpos, b) desgaste abrasivo del tipo tres cuerpos	12
Figura 2.6. a) Erosión a altas velocidades, b) conducción de rocas en tubería, c) impacto de líquidos	13
Figura 2.7. Desgaste del tipo adhesivo	14
Figura 2.8. Desgaste cíclico localizado (fatiga)	14
Figura 2.9. Desgaste del tipo corrosivo en el cual se generan partículas de óxido debido al deslizamiento de ambos cuerpos	15
Figura 2.10. Microestructura de la aleación “ <i>Stellite 1</i> ” sometidas a diferentes procesos de soldadura. a) Soldadura <i>TIG</i> (siglas en inglés), b) soldadura oxiacetilénica y c) soldadura de arco eléctrico. Todas las imágenes se muestran a una magnificación de 500x	16
Figura 2.11. Microestructura de la aleación “ <i>Stellite 6</i> ” sometidas a diferentes procesos de soldadura. a) Soldadura <i>TIG</i> (siglas en inglés), b) soldadura oxiacetilénica y c) soldadura de arco eléctrico. Todas las imágenes se muestran a una magnificación de 500x	17
Figura 2.12. a) Configuración de los electrodos para la descarga iónica que sustenta el mecanismo de deposición. b) Variación de voltaje en función de la distancia al cátodo	18
Figura 2.13. Pulverización catódica asistida por campo magnético	19
Figura 2.14. Esquema de funcionamiento de la pulverización reactiva	20
Figura 2.15. Curva típica de histéresis de un proceso de pulverización reactiva	21
Figura 2.16. Prótesis total de rodilla fabricada con la aleación ASTM F75 recubierta con TiN	22

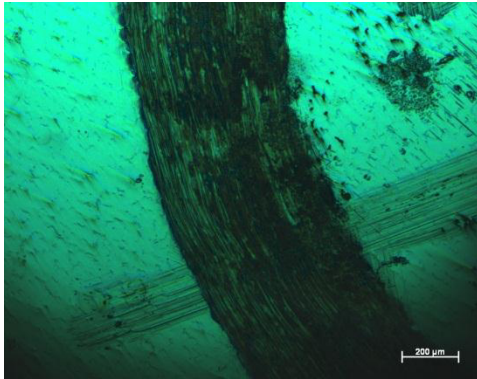
Figura 2.17. a) Imágenes películas delgadas de nitruro de cromo depositadas con un flujo de nitrógeno de 20 ccm, b) 30 ccm	24
Figura 2.18. Imágenes películas delgadas de nitruro de titanio depositadas con un flujo de nitrógeno de 30 ccm, a) con voltaje de polarización b) sin voltaje de polarización	25
Figura 2.19. Imagen de película delgada de TiN/CrN en condición de multicapa	25
Figura 2.20. a) Falla del tipo cohesiva, b) falla con pequeñas grietas semicirculares, c) falla con grandes grietas semicirculares y d) exposición del sustrato	27
Figura 2.20. Prótesis de rodilla, antes y después de la implantación	28
Figura 2.21. Cronología de la evolución de prótesis de rodilla durante la primera etapa de experimentación	29
Figura 2.22. Cronología de la evolución de prótesis de rodilla durante la segunda etapa de experimentación	30
Figura 3.1. Diagrama de flujo general del plan experimental.....	32
Figura 3.2. Molde de vaciado tipo árbol con cuatro ramificaciones para la obtención de muestras.....	33
Figura 3.3. a) Vaciado de la aleación en los moldes, b) enfriamiento del metal posterior al vaciado.....	34
Figura 3.4. Sistema de evaporación y pulverización catódica.	37
Figura 3.5. Tribómetro usado para realizar las pruebas de desgaste (<i>ball on disc</i>).	37
Figura 3.6. Imagen representativa de la prueba de adherencia (<i>Scratch test</i>).	38
Figura 4.1. Micrografías de las aleaciones base Co, a) y d) 50x, b) y e) 100x, c) y f) 200x.....	42
Figura 4.2. a) Micrografía a 500x de la matriz de la aleación de Co-Cr, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.	43
Figura 4.3. a) Micrografía a 2500x de un precipitado, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.	44
Figura 4.4. a) Micrografía a 500x de la matriz de la aleación de Co-Cr + B ₄ C, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.	45
Figura 4.5. a) Micrografía a 2500x de un precipitado, b) espectro de absorción de rayos X, c) zona del análisis.	46

Figura 4.6. a) Espectro de absorción de rayos X, b) zona del análisis.....	47
Figura 4.7. a) Espectro de absorción de rayos X, b) zona del análisis.....	47
Figura 4.8. Coeficiente de fricción a 300 m (primero corrida).	51
Figura 4.9. Coeficiente de fricción a 300 m (segunda corrida).....	51
Figura 4.10. Coeficiente de fricción a 1000 m (tercera corrida).	52
Figura 4.11. Medición de ancho de huella en prueba de desgaste, a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12.	57
Figura 4.12. Micrografías de las huellas de desgaste obtenidas por el MEB para cada condición de prueba; a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12.	60
Figura 4.13. Imágenes de la muestra I3 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.	62
Figura 4.14. Imágenes de la muestra I4 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.	63
Figura 4.15. Imágenes de la muestra I5 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.	65
Figura 4.16. Imágenes de la muestra I6 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.	66
Figura 4.17. Imágenes de la muestra I11 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.	67
Figura 4.18. Imágenes de la muestra I12 en la prueba de adherencia; inciso a – e microscopía óptica, inciso f microscopía electrónica de barrido.	69
Figura A1. Imágenes en el MO de las huellas de desgaste a 300 m; a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I11, h) I12.....	81
Figura B1. Micrografías de las huellas de desgaste obtenidas por el MEB para cada condición de prueba; a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12.	83

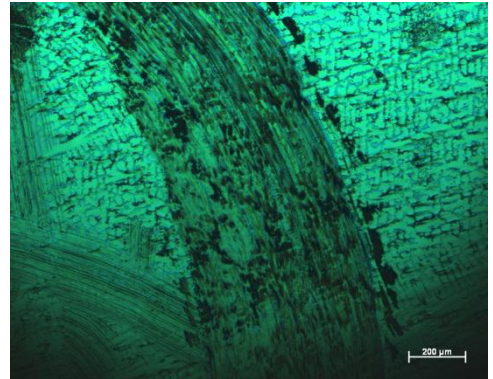
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Composición de varias aleaciones de cobalto	5
Tabla 2.2. Composición química de la aleación ASTM F75 (% en peso)	7
Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75 para implantes quirúrgicos	8
Tabla 2.4. Coeficientes de fricción de varios materiales	10
Tabla 2.5. Parámetros de deposición para diferentes condiciones de recubrimientos de TiN/CrN	26
Tabla 2.6. Resultados de micro dureza, carga crítica de rasgadura y tasa de desgaste abrasivo para diferentes condiciones de recubrimientos de TiN/CrN	26
Tabla 3.1. Matriz de experimentación y caracterización de las muestras.	36
Tabla 3.2. Parámetros utilizados en la creación de recubrimientos bajo la técnica de deposición física en fase vapor.....	36
Tabla 3.3. Distancias recorridas por cada condición declarada.	38
Tabla 4.1. Composición química.	40
Tabla 4.2. Identificación de muestras y pruebas de desgaste.....	50
Tabla 4.3. Coeficientes de fricción (μ_k) de todas las muestras realizadas.	52
Tabla 4.4. Resumen de medición de ancho de huella de desgaste a 300 y 1000 m de recorrido.	54
Tabla 4.5. Resumen de resultados en la prueba de adherencia.	69

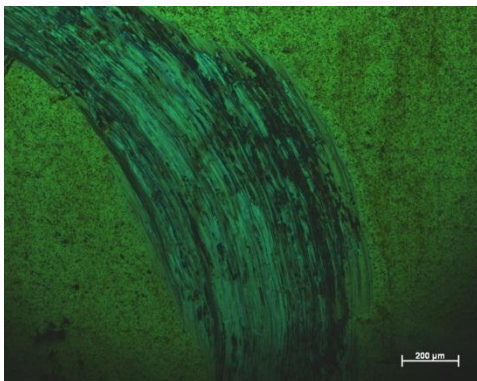
ANEXO A



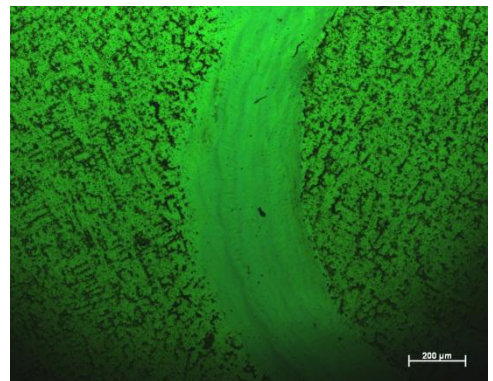
a)



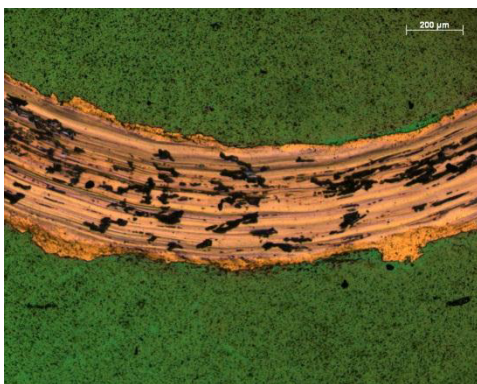
b)



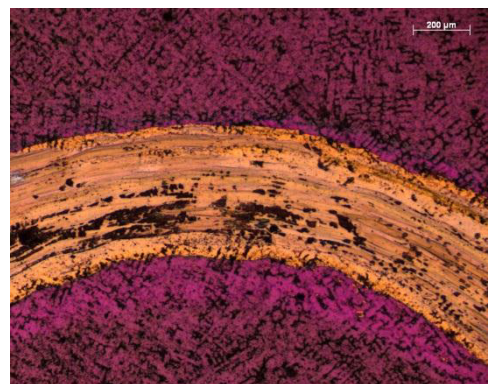
c)



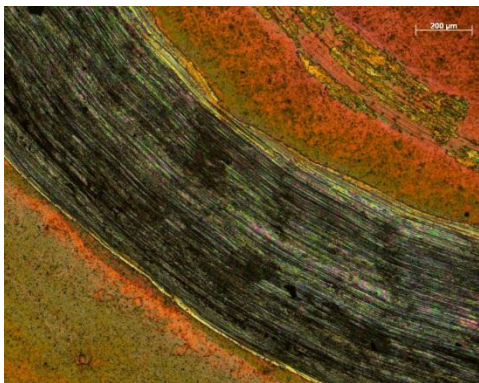
d)



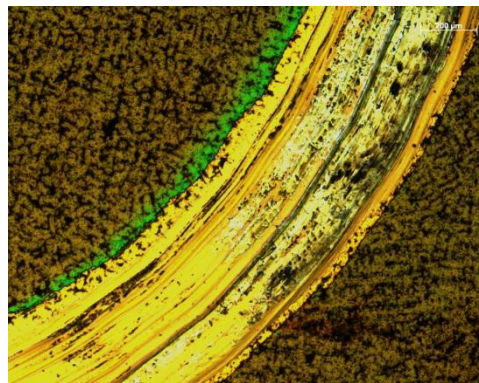
e)



f)



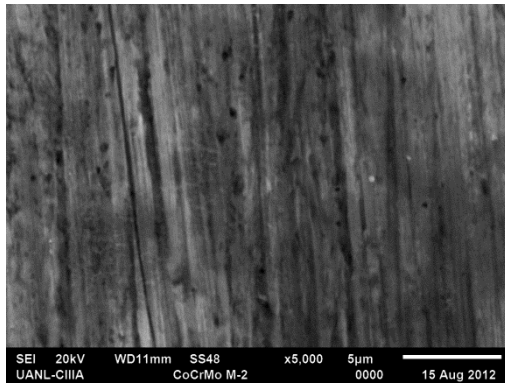
g)



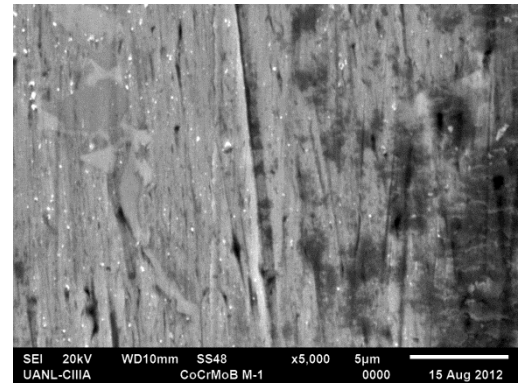
h)

Figura A1. Imágenes en el MO de las huellas de desgaste a 300 m; a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I11, h) I12.

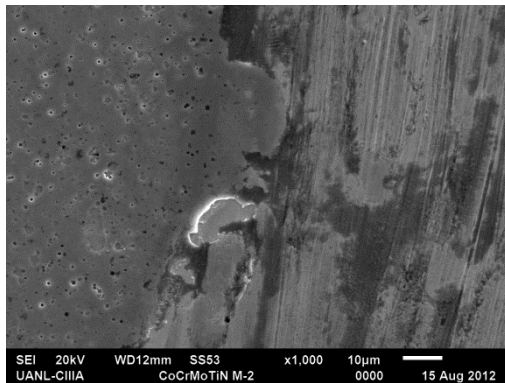
ANEXO B



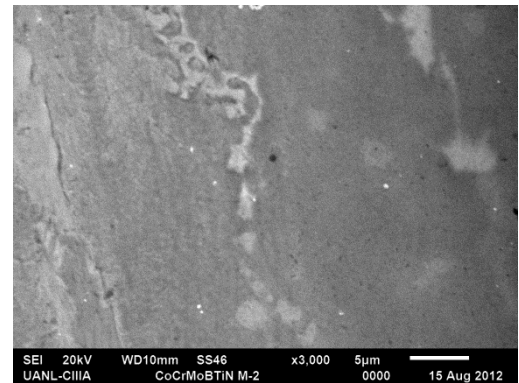
a)



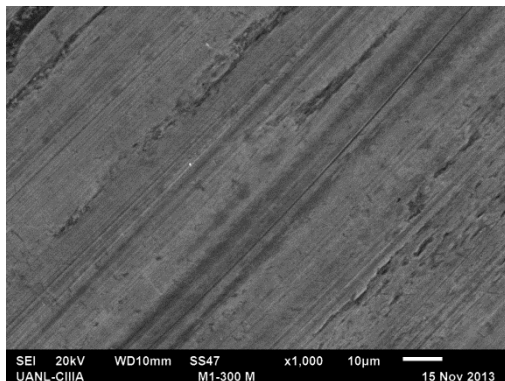
b)



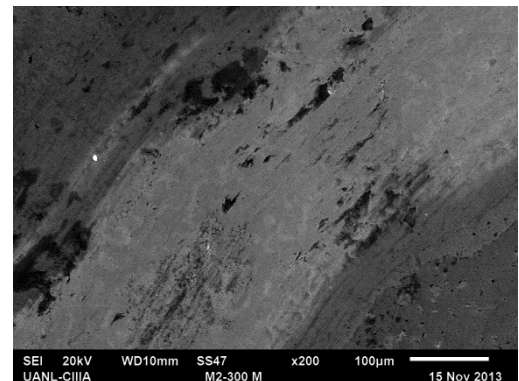
c)



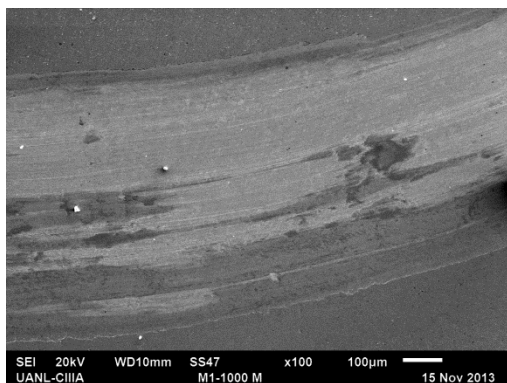
d)



e)



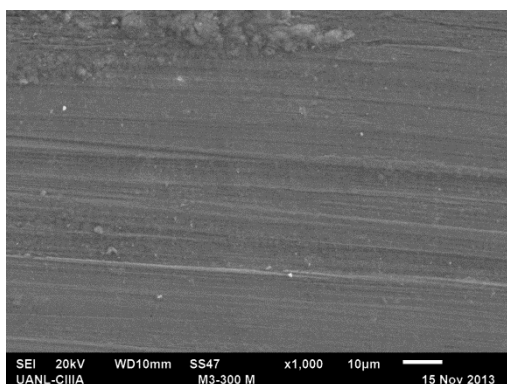
f)



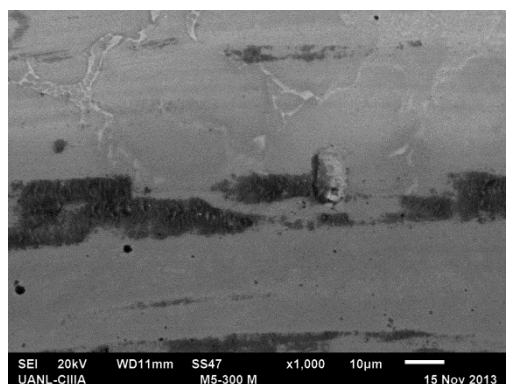
g)



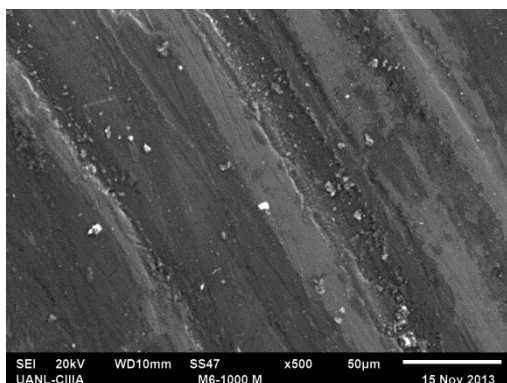
h)



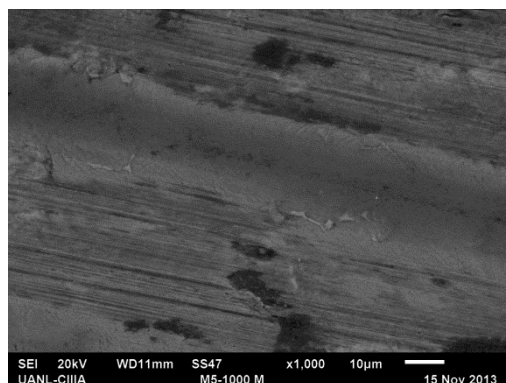
i)



j)



k)



l)

Figura B1. Micrografías de las huellas de desgaste obtenidas por el MEB para cada condición de prueba; a) I1, b) I2, c) I3, d) I4, e) I5, f) I6, g) I7, h) I8, i) I9, j) I10, k) I11, l) I12.